

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

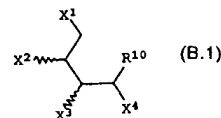
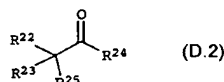
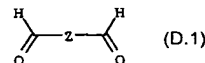
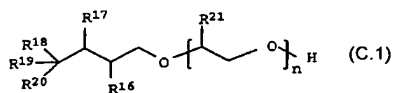
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037589 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B60J 7/20** (72) Erfinder; und
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011368 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TAEGER, Tilman**,
Lüdecke [DE/DE]; Breslauer Str. 35, 64342 Seeheim-Ju-
genheim (DE). **PABST, Gunther** [DE/DE]; Gaussstr. 12,
68165 Mannheim (DE). **LAMALLE, Philippe** [FR/DE];
Wallstr. 11, 67271 Lambsheim (DE). **HÜFFER, Stephan**
[DE/DE]; Bauernwiesenstr. 21, 67063 Ludwigshafen
(DE). **SCHROEDER, Stefan** [DE/DE]; Untergasse 48,
67271 Neuleiningen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2003 (14.10.2003)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
102 49 077.5 21. Oktober 2002 (21.10.2002) DE (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
67056 Ludwigshafen (DE). CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LEATHER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LEDER



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing leather, comprising at least two of the following method steps A) to D): A) using one or more polyelectrolytes during the production of semifinished or intermediate products, involving the addition of one or more polyelectrolytes in at least one of steps (a) to (d): (a) together with 0 to 1.5 % by weight of lime, with regard to the weight of salt, immediately before or in the lime pit; (b) before or during deliming; (c) before or during bating; (d) together with, in total, 0 to 3 % by weight of alkaline salt or alkaline earth salt, with regard to the pelt weight, immediately before or in the pickle solution; B) in the lime pit, treating the skins in an aqueous liquor with one or more compounds of general formula (B.1) or with their corresponding alkali metal salts, alkaline earth metal salts, ammonium salts or phosphonium salts, whereby variables R¹⁰ and X¹ to X⁴ have the meanings as cited in the description, with the provision that at least two mercapto groups are contained in the compound or compounds B.1; C) using degreasing agents of general formula (C.1) for degreasing pelts, skins or other intermediate stages and semifinished products during the production of leather, whereby variables n and R¹⁶ to R²¹ have the meanings as cited in the description; D) tanning by using a tanning agent that can be produced by reacting at least one aldehyde of general formula (D.1) with at least one other identical or different aldehyde of formula (D.1) in the presence of an acid catalyst and, optionally, in the presence of at least one additional carbonyl compound of formula (D.2), whereby variables Z and R²² to R²⁵ have the meanings as cited in the description, with the provision that, in the event Z corresponds to a chemical single bond or to a radical without α-hydrogen atoms, at least one additional aldehyde of formula (D.1), in which radical Z contains α-hydrogen atoms, or at least one additional carbonyl compound of formula (D.2) is present. The invention also relates to leather that is produced according to the inventive method.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder, umfassend mindestens zwei der folgenden Verfahrensschritte A) bis D): A) Einsatz von einem oder mehreren Polyelektrolyten bei der Herstellung von Halbfabrikaten oder Zwischenprodukten, umfassend die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten in mindestens einem der Schritte (a) bis (d): (a) zusammen mit 0 bis 1,5

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor dem oder im Äscher, (b) vor oder während der Entkalkung, (c) vor oder während der Beize, (d) zusammen mit insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz, bezogen auf das Blößengewicht, unmittelbar vor dem oder im Pickel; B) Behandlung der Häute im Äscher in wässriger Flotte mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (B.1) oder deren korrespondierenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumsalzen, wobei die Variablen R¹⁰ und X¹ bis X⁴ die in der Beschreibung aufgeführte Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, dass in der Verbindung bzw. den Verbindungen B.1 mindestens zwei Mercapto-Gruppen enthalten sind; C) Einsatz von Entfettungsmitteln der allgemeinen Formel (C.1) zur Entfettung von Blößen, Häuten oder anderen Zwischenstufen und Halbfabrikaten in der Lederherstellung, wobei die Variablen n und R¹⁶ bis R²¹ die in der Beschreibung aufgeführte Bedeutung besitzen; D) Gerben unter Verwendung eines Gerbmittels, das herstellbar ist durch Umsetzen mindestens eines Aldehyds der allgemeinen Formel (D.1), mit mindestens einem weiteren identischen oder verschiedenen Aldehyd der Formel D.1 in Anwesenheit eines sauren Katalysators und optional in Gegenwart mindestens einer weiteren Carbonylverbindung der Formel (D.2), wobei die Variablen Z und R²² bis R²⁵ die in der Beschreibung aufgeführte Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, dass für den Fall, dass Z einer chemischen Einfachbindung oder einem Rest ohne α -Wasserstoffatomen entspricht, mindestens ein weiterer Aldehyd der Formel D.1, in welchem der Rest Z α -Wasserstoffatome enthält, oder mindestens eine weitere Carbonylverbindung der Formel D.2 vorhanden ist. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Leder, welches gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist.

Verfahren zur Herstellung von Leder

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leder, umfassend mindestens zwei der folgenden Verfahrensschritte A) bis D):

10 A) Einsatz von einem oder mehreren Polyelektrolyten bei der Herstellung von Halbfabrikaten oder Zwischenprodukten, umfassend mindestens einen der Schritte (a) bis (d)

15 (a) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und 0 bis 1,5 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor dem oder im Äscher,

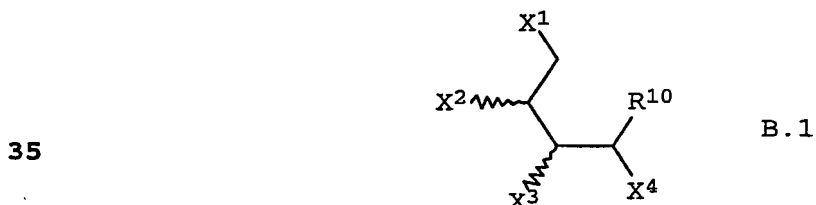
(b) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung,

20

(c) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor oder während der Beize,

25 (d) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz, bezogen auf das Blößengewicht, unmittelbar vor dem oder im Pickel;

30 B) Behandlung der Häute im Äscher in wässriger Flotte mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel B.1



40 oder deren korrespondierenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumsalzen,

wobei bedeuten:

45 R¹⁰ Wasserstoff oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Mercapto- oder Hydroxy-Gruppen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl,

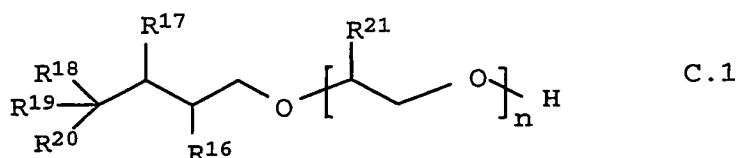
2

X¹ bis X⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy, Mercapto oder NHR¹¹ und

5 R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Formyl oder C₁-C₄-Alkyl-Carbonyl,

mit der Maßgabe, dass in der Verbindung bzw. den Verbindungen B.1 mindestens zwei Mercapto-Gruppen enthalten sind;

10 C) Einsatz von Entfettungsmitteln der allgemeinen Formel C.1



15

zur Entfettung von Blößen, Häuten oder anderen Zwischenstufen und Halbfabrikaten in der Lederherstellung,

wobei bedeuten:

20

R¹⁶ bis R¹⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl,

R²⁰ Wasserstoff oder C₁-C₂₅-Alkyl,

25

R²¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 100,

30

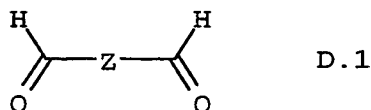
wobei für den Fall, dass R¹⁸ bis R²⁰ jeweils Wasserstoff bedeuten, R¹⁶ C₁-C₁₀-Alkyl entspricht,

und für den Fall, dass R¹⁶ Wasserstoff bedeutet, wenigstens einer der Reste R¹⁸ bis R²⁰ C₁-C₂₅-Alkyl entspricht;

35

D) Gerben unter Verwendung eines Gerbmittels, das herstellbar ist durch Umsetzen mindestens eines Aldehyds der allgemeinen Formel D.1,

40



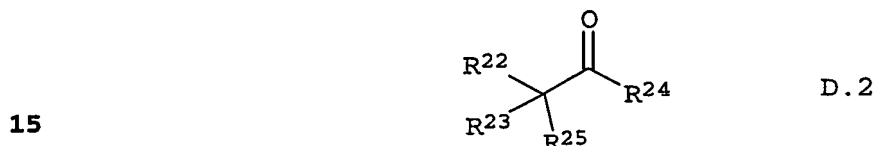
45

mit mindestens einem weiteren identischen oder verschiedenen Aldehyd der Formel D.1,

wobei bedeutet:

- 5 Z eine chemische Einfachbindung, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkylen, gegebenenfalls substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkylen oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₄-Arylen,

- 10 wobei man die Umsetzung in Anwesenheit eines sauren Katalysators und optional in Gegenwart mindestens einer weiteren Carbonylverbindung der Formel D.2



durchführt,

wobei bedeuten:

- 20 R²² bis R²⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₃-Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₄-Aryl,
- 25

- 30 mit der Maßgabe, dass für den Fall, dass Z einer chemischen Einfachbindung oder einem Rest ohne α-Wasserstoffatomen entspricht, mindestens ein weiterer Aldehyd der Formel D.1, in welchem der Rest Z α-Wasserstoffatome enthält, oder mindestens eine weitere Carbonylverbindung der Formel D.2 vorhanden ist.

- 35 Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Leder, welches gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist.

- 40 Neben den mechanischen Arbeitsschritten des Entfleischens und Spaltens der Rohhäute umfasst die Lederherstellung in der Wasserwerkstatt im Wesentlichen die physikalisch-chemischen Verfahrensschritte Weiche, Äscher und Enthaarung, Entkalkung, Beize, Pickel und Gerbung.

- 45 Bei konventioneller Vorgehensweise fallen üblicherweise große Mengen an organischen und anorganischen Abfällen sowie entsprechend hoch belasteten Abwässern an, die in der Gerberei zu sich

ständig verschärfenden Problemen im Hinblick auf deren Entsorgung führen.

Ein unter ökologischen Gesichtspunkten kritischer Schritt bei der
5 Lederherstellung ist die Enthaarung. Sie erfolgt in der Regel
mehr oder weniger vollständig im Äscher, wobei als gängige und
kostengünstige Enthaarungsreagenzien Natriumsulfid und Natriumhydrogensulfid (oft auch als Natriumsulfhydrat bezeichnet) Verwendung finden. Beide Salze werden üblicherweise in technischer Qualität,
10 lität, und damit stark verunreinigter Form, eingesetzt, wobei das
technische Natriumsulfid meist einen Gehalt von nicht mehr als 65 Gew.-% an reinem Na_2S , und das technische Natriumhydrogensulfid von nicht mehr als ca. 72 Gew.-% NaHS aufweist.

15 Sowohl Natriumsulfid als auch Natriumhydrogensulfid lassen sich aus Sicherheitsgründen nur in stark alkalischem Milieu anwenden, weil sie beim Ansäuern giftigen und übel riechenden Schwefelwasserstoff freisetzen. Zum Aufschließen der Rohhäute und damit verbunden auch zur Einstellung stark alkalischer Bedingungen wird
20 dem Äscher zusätzlich noch gebrannter Kalk bzw. Kalkmilch (Aufschlämmung von Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid in Wasser) zugesetzt, was, insbesondere im anschließenden Schritt der Entkalkung, zu weiteren anorganischen Abwasserbelastungen beiträgt.

25 Die Beseitigung der nicht verbrauchten Sulfide, insbesondere der sulfidhaltigen Abwässer, ist ebenfalls ein kritischer Schritt. Fällt man überschüssiges Sulfid aus, beispielsweise mit Fe(II) - und/oder Fe(III) -Salzen, so erhält man aufwändig abzutrennende Eisensulfidschlämme und darüberhinaus weitere Salzfrachten. Dagegen
30 gen ist bei der Oxidation der Sulfide zu ökologisch unbedenklichen Salzen, etwa mittels Wasserstoffperoxid, mit Korrosionsproblemen zu rechnen.

Im Falle der herkömmlichen Chromgerbung (Herstellung von "wet-blue"-Ledern) fallen desweiteren chromhaltige Abwässer an. Hierbei
35 liegen die verwendeten Mengen an Chromsalzen, bezogen auf das Blößengewicht des Leders, typischerweise bei 1,5 bis 8 Gew.-% oder darüber. Von den Salzmenen wird aber ein erheblicher Teil in der Regel nicht gebunden und findet sich im Abwasser wieder.

40 Zwar kann das Abwasser, etwa durch chemische Behandlung mit Kalk und Eisensalzen, von beträchtlichen Anteilen Chrom befreit werden, dafür fallen im Gegenzuge jedoch chromhaltige Schlämme an, die auf Sonderdeponien entsorgt oder aufwändig aufgearbeitet werden müssen.

5

Weiter müssen auch die beim Spalten und Egalisieren der Häute/Leder anfallenden chromhaltige Abfälle -diese können bis zu 15 Gew.-% bezogen auf das Hautgewicht ausmachen- aufwändig entsorgt werden.

5

Einen umfassenden Überblick über die (zur Zeit) bestmögliche verfügbare Technik (BAT: "Best Available Technique") bei der Ledergerbung verschafft hier die vom europäischen IPPC Büro der europäischen Kommission im Mai 2001 veröffentlichte Studie "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins" (im Internet unter <http://eippcb.jrc.es> verfügbar).

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, durch eine im Hinblick auf die Entsorgungsnotwendigkeiten in der Ledergerberei angepasste Prozessführung Verbesserungen in der Abfallwirtschaft im Bereich der Wasserwerkstatt herbeizuführen und damit insgesamt ein ressourcenschonendes Verfahren zur Lederherstellung bereitzustellen, welches darüberhinaus auch gegerbte Leder liefert, welche den hohen Qualitätsanforderungen genügen.

Dementsprechend wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, welches erfindungsgemäß mindestens zwei der im Folgenden näher definierten Verfahrensschritte A) bis D) umfasst.

25

Verfahrensschritt A) besteht darin, dass man in der Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Herstellung von Leder einen oder mehrere Polyelektrolyte zugibt:

30 (a) zusammen mit 0 bis 1,5 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor dem oder im Äscher,

(b) vor oder während der Entkalkung,

35 (c) vor oder während der Beize,

(d) zusammen mit insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz, bezogen auf das Blößengewicht, unmittelbar vor dem oder im Pickel.

40

Unter Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Lederherstellung oder der Herstellung von Pelzfellen werden diejenigen Halbfabrikate und Zwischenstufen verstanden, welche die Häute nach den verschiedenen Stufen bei der Herstellung von Leder vor der eigentlichen Gerbung durchlaufen, dem Fachmann beispielsweise als Blößen und Pickelblößen bekannt.

6

Weiter wird der unter Schritt (a) des Verfahrensschritts A) erwähnte Begriff "Kalk" im Sinne der bei der Lederherstellung üblichen Terminologie verwendet und bezieht sich auf gelöschten Kalk, $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (" $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ").

5

In Verfahrensschritt A) können sowohl organische als auch anorganische Polyelektrolyte verwendet werden, wobei unter organischen Polyelektrolyten auch bioorganische Polyelektrolyte, wie z.B. Proteinhydrolysate, verstanden werden sollen.

10

Unter organischen Polyelektrolyten werden generell organische Polymere mit einer großen Zahl ionisch dissoziierbarer Gruppen verstanden, die integraler Bestandteil der Polymerketten sein können oder seitlich an diese angehängt sein können. Im Allgemeinen trägt jede der statistischen Wiederholungseinheiten mindestens eine in wässriger Lösung ionisch dissoziierbare Gruppe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden auch sogenannte Ionomere zu den organischen Polyelektrolyten gezählt, das sind solche organische Polymere, in denen viele, aber nicht jede Wiederholungseinheit eine ionisch dissoziierbare Gruppe trägt. Polymere mit nur einer oder zwei ionisierbaren Gruppen an den jeweiligen Kettenenden, oder im Falle von verzweigten Polymeren einer Anzahl von dissoziierbaren Gruppen entsprechend der Anzahl Kettenenden, zählen nicht zu Polyelektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung.

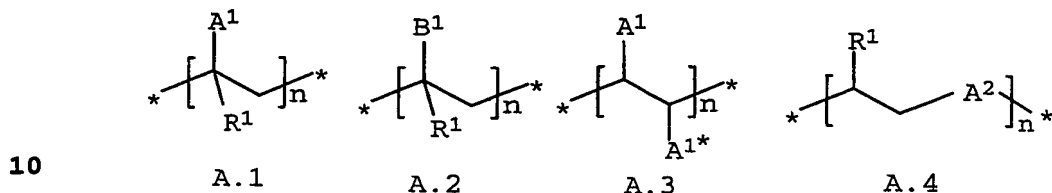
Im erfindungsgemäßen Verfahren kann man Polybasen, Polysäuren, Polyampholyte oder deren Polysalze oder Mischungen derselben einsetzen. Dabei sind unter Polysäuren solche organische Polyelektrolyten zu verstehen, die in wässrigem Medium unter Abspaltung von Protonen dissoziieren, beispielsweise mit Vinylsulfonsäure, Vinylschwefelsäure, Vinylphosphonsäure, Methacrylsäure oder Acrylsäure als Wiederholeinheiten. Unter Polybasen sind solche organischen Polyelektrolyten zu verstehen, die Gruppen oder Reste enthalten, die durch Reaktion mit Brønsted-Säuren protoniert werden können, beispielsweise Polyethylenimine, Polyvinylamine oder Polyvinylpyridine. Unter Polyampholyten versteht man üblicherweise solche Polymere, die sowohl solche Wiederholeinheiten enthalten, die in wässrigem Medium unter Abspaltung von Protonen dissoziieren, als auch solche Wiederholeinheiten, die durch Reaktion mit Brønsted-Säuren protoniert werden können. Unter Polysalzen versteht man üblicherweise einfach oder insbesondere mehrfach deprotonierte Polysäuren.

Vorzugsweise verwendet man in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens synthetische Polyelektrolyten.

7

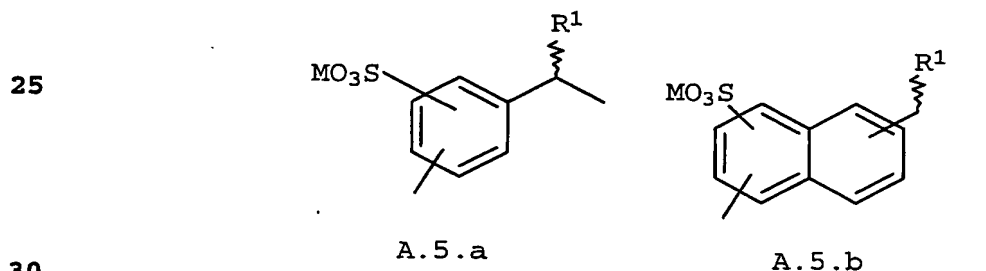
Die in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten organischen Polyelektrolyte sind als solche bekannt und enthalten bevorzugt mindestens 3 gleiche oder verschiedene Wiederholeinheiten der allgemeinen Formeln A.1 bis A.4

5



Als Polyelektrolyte im Sinne der vorliegenden Erfindung sind auch solche Polymere mit Wiederholeinheiten A.1 bis A.4 zu verstehen, die nicht linear, sondern verzweigt, vernetzt, hypervernetzt oder dendrimerisch vorliegen und bei denen die Wiederholeinheiten A¹, A² und/oder A^{1*} nicht ausschließlich endständig sind.

Andere im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare organische Polyelektrolyte weisen mindestens 3 Wiederholeinheiten der Formeln A.5.a oder A.5.b auf:



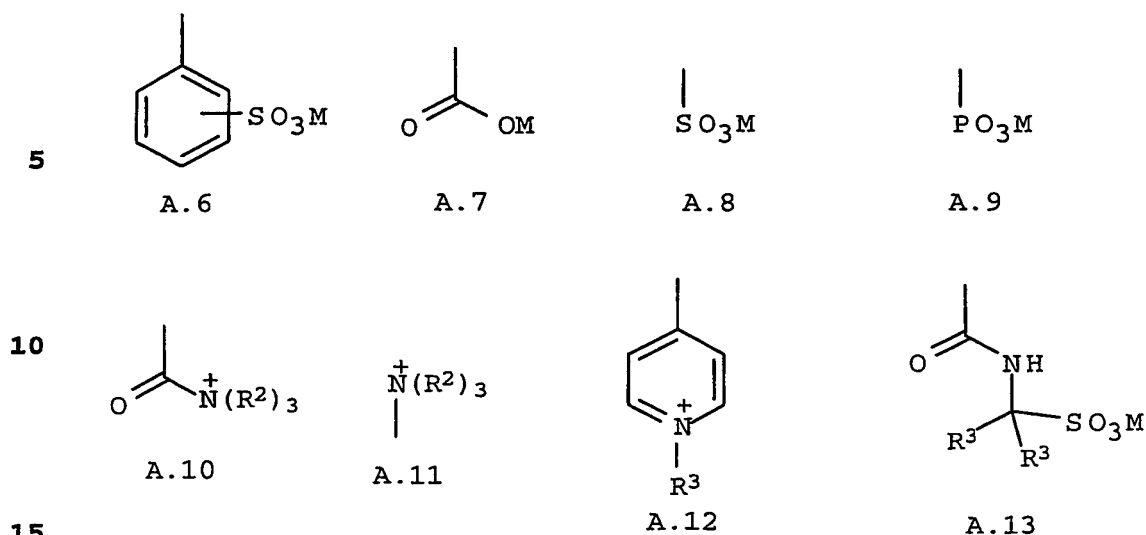
wobei herstellungesbedingt auch zwei- oder mehrfach sulfonierte Wiederholeinheiten vorliegen können.

35 Dabei sind in A.1 bis A.5.b die Variablen wie folgt definiert:

n eine ganze Zahl von 3 bis 50.000, bevorzugt 20 bis 10.000 und besonders bevorzugt bis 5.000,

40 A¹, A^{1*} ionische oder ionisierbare Gruppen der Formeln A.6 bis A.13

45



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 20 R^1 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, OH, CN,
- 25 C_1 - C_{20} -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Hep-
 30 tyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Eicosyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders
 35 bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;
- 40 C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, wie beispielsweise 2-Hydroxy-n-propyl, bevorzugt ω - C_2 - C_{20} -Hydroxyalkyl, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, ω -Hydroxydecyl, ω -Hydroxy-n-dodecyl, ω -Hydroxy-n-hexadecyl oder ω -Hydroxy-eicosyl;
- 45 C_6 - C_{14} -Aryl, wie beispielsweise Phenyl, α -Naphthyl, β -Naphthyl, 9-Anthracenyl, insbesondere Phenyl;
- C_1 - C_6 -Alkoxygruppen, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy oder iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder n-Butoxy;

9

- Carbonsäureester, wie beispielsweise COOCH_3 , COOC_2H_5 , COO-
 $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{COO-iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{COO-n-C}_4\text{H}_9$, $\text{COO-iso-C}_4\text{H}_9$, $\text{COO-tert.-C}_4\text{H}_9$,
 $\text{COO-CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)$, $\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$,
 $\text{COO-(CH}_2)_4\text{-OH}$, $\text{COO-(CH}_2)_6\text{-OH}$, $\text{COO(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-H}$,
5 $\text{COO(CHCH}_3\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-H}$, wobei x eine ganze Zahl von 1 bis 100,
bevorzugt 2 bis 50, ist;

Carbonsäureamide $\text{CO-NR}^3\text{R}^4$, $\text{CO-NR}^3\text{R}^4\text{CH}_3^+$ oder $\text{CO-NR}^3\text{R}^4\text{C}_2\text{H}_5^+$;

- 10 Gruppen der Formel $\text{CO-Y}^1\text{-(CH}_2)_m\text{-NR}^3\text{R}^4$, $\text{CO-Y}^1\text{-(CH}_2)_m\text{-NR}^3\text{R}^4\text{CH}_3^+$
oder $\text{CO-Y}^1\text{-(CH}_2)_m\text{-NR}^3\text{R}^4\text{C}_2\text{H}_5^+$, wobei m eine ganze Zahl von 0 bis
4, bevorzugt 2 oder 3, und Y^1 Sauerstoff oder N-H ist,

- und die in den Gruppen der Formeln $\text{CO-NR}^3\text{R}^4\text{CH}_3^+$, $\text{CO-NR}^3\text{R}^4\text{C}_2\text{H}_5^+$,
15 $\text{CO-Y}^1\text{-(CH}_2)_m\text{-NR}^3\text{R}^4\text{CH}_3^+$ und $\text{CO-Y}^1\text{-(CH}_2)_m\text{-NR}^3\text{R}^4\text{C}_2\text{H}_5^+$ auftretende
positiven Ladungen durch Gegenionen, wie beispielsweise Cl^-
oder CH_3SO_4^- , abgesättigt werden;

R^2 Wasserstoff,

- 20 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl,
n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-
Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-
Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl,
n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Ei-
25 cosyl; bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Pro-
pyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,
n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-
propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders
bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-
30 Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

- $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, wie etwa Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclo-
pentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cy-
clodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl; bevorzugt Cyclopent-
35 tyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl;

- $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ -Aralkyl, bevorzugt $\text{C}_7\text{-}$ bis C_{12} -Phenylalkyl, wie etwa
Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-
propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl),
40 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl oder 4-Phenyl-
butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

- $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl,
2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl,
45 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl oder 9-Phenan-

10

thryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

- 5 C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, wie beispielsweise 2-Hydroxy-n-propyl, bevorzugt ω -C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, ω -Hydroxydecyl, ω -Hydroxy-n-dodecyl, ω -Hydroxy-n-hexadecyl oder ω -Hydroxy-eicosyl, ganz besonders bevorzugt 2-Hydroxyethyl; und

10

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl.

- 15 A² ionische oder ionisierbare Gruppen, bevorzugt -N(R²)-, -CO-N(R²)-, -N⁺(R²)₂- oder -CO-N⁺(R²)₂-, wobei R² wie zuvor aber in der speziellen Bedeutung unabhängig davon definiert ist,

- 20 M Wasserstoff, Alkalimetallionen, wie beispielsweise Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ oder Cs⁺ oder Mischungen derselben, bevorzugt Na⁺ oder K⁺;

- 25 Ammoniumionen der allgemeinen Formel N(R⁵)₄⁺, wobei die Reste R⁵ unabhängig voneinander bedeuten:

- 30 C₁-C₂₀-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Eicosyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders
35 bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

- 40 C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie etwa Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl;

- 45 C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl, wie etwa Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl),

11

1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl oder 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

- 5 C₆-C₁₄-Aryl, wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl oder 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 10 C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, wie beispielsweise 2-Hydroxy-n-propyl, bevorzugt ω -C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl, beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxy-n-butyl, 6-Hydroxy-n-hexyl, ω -Hydroxydecyl, ω -Hydroxy-n-dodecyl, ω -Hydroxy-n-hexadecyl oder ω -Hydroxy-eicosyl, ganz besonders
- 15 bevorzugt 2-Hydroxyethyl; und

insbesondere Wasserstoff.

Man kann auch Mischungen der vorgenannten Ionen wählen.

20

Zur Absättigung von positiven Ladungen in den eingesetzten Polyelektrolyten dienen Anionen, wie beispielsweise Halogenid, bevorzugt Chlorid oder Bromid, sowie Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat oder Dihydrogenphosphat.

25

R² ist in durchschnittlich mindestens einer Wiederholeinheit pro Molekül nicht gleich Wasserstoff, d.h. mindestens ein Stickstoffatom ist erschöpfend alkyliert, aryliert oder aralkyliert.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform sind Wiederholeinheiten A.3 der erfindungsgemäß eingesetzten Polyelektrolyte so ausgestaltet, dass A¹ COOH und A^{1*} COO(CH₂-CH₂-O)_r-H bedeutet.

Bevorzugt sind mindestens 15 mol-% der Wiederholeinheiten A¹ in

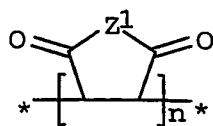
- 35 Formel A.1 bzw. A.3 ausgewählt aus COOH- bzw. COOM-Gruppen, und M ist wie oben definiert.

Jeweils zwei der Reste A¹ und A^{1*} können zu einem divalenten Ringsystem mit 1 bis 20 Ringgliedern miteinander verbunden sein,

- 40 beispielsweise in der Art der folgenden Formel A.14 (drei Ringglieder):

45

12



5

A.14

In Formel A.14 steht Z^1 für eine zweiwertige Gruppe wie beispielsweise CH_2 , O oder NH, $\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_{20}$ -Alkyl oder auch N^- , wobei die negative Ladung durch eines oder mehrere der oben genannten Kationen abgesättigt wird und die Alkylreste wie oben definiert sind.

Die in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten organischen Polyelektrolyte enthalten bevorzugt Carboxylgruppen, wobei die Carboxylgruppen als freie Säure vorliegen oder aber vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz als Salz, d.h. in neutralisierter Form, vorliegen können. Bevorzugt ist, dass die Carboxylgruppen zu einem gewissen Prozentsatz neutralisiert sind. Gut geeignet sind beispielsweise 20 bis 99 mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 95 mol-% neutralisierte Carboxylgruppen.

Ganz besonders bevorzugt verwendet man als organische Polyelektrolyte solche hochmolekulare Verbindungen, die aus mindestens 60 mol-% der Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure oder Mischungen derselben bzw. den betreffenden Salzen hergestellt sind. Insbesondere zählen dazu Polyacrylate oder Polyacrylsäure-Maleinsäureanhydrid-Copolymere mit einem molaren Anteil des Maleinsäureanhydrids von 1 bis 40 %, speziell 1 bis 15%.

Um zu den in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten, an sich bekannten organischen Polyelektrolyten zu gelangen, synthetisiert man nach bekannten Verfahren Polymere oder Copolymere, die aus einem oder mehreren bekannten olefinisch ungesättigten Monomeren aufgebaut sind. Bevorzugte Monomere, die bei der Polymerisation die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte liefern, sind olefinisch ungesättigte ein- oder mehrwertige Carbonsäuren. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure und Maleinsäure, ganz besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure. Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure können bei der Polymerisation auch gut als Anhydrid eingesetzt werden. Alle Monomere können bei der Polymerisation als freie Säuren, als Salz in neutralisierter Form entsprechend der obigen Definition und auch als Gemisch aus freier Säure und Salz eingesetzt werden. Die Polyelektrolyte werden nach an sich bekannten Verfahren syntheti-

13

siert. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation radikalisch, wie beispielsweise in der Schrift DE-A 31 38 574 beschrieben.

Bei der Polymerisation lassen sich auch Comonomere einsetzen. Geeignete Comonomere sind beispielsweise

Vinylether, wie beispielsweise Methylvinylether, Ethylvinylether, Vinyl-n-propylether, Vinylisopropylether, n-Butylvinylether, Vinylisobutylether, Vinyl-tert.-butylether,

10

(Meth)Acrylsäurederivate, wie beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, tert.-Butylacrylamid, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat, Acrylnitril,

15

Olefine, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1,3-Butadien, Isobuten, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid,

20 Vinylaromaten, wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol,

Maleinimid, N-Methylmaleinimid.

Geeignet sind weiterhin Mischungen der oben aufgeführten Comonomere.

Die Verwendung von organischen Polyelektrolyten, die Monomere mit hydrolysierbaren Einheiten enthalten, beispielsweise von A.5.a oder A.5.b, gilt auch dann als erfindungsgemäß, wenn die hydrolysierbaren Einheiten ganz oder partiell hydrolysiert sind.

Die in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten organischen Polyelektrolyte haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 150.000 g, bevorzugt von 1.000 bis 70.000 g und besonders bevorzugt bis 10.000 g. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n liegt im Bereich von 1,2 bis 50, bevorzugt 1,5 bis 15 und besonders bevorzugt 2 bis 15.

Die in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten organischen Polyelektrolyte tragen durchschnittlich pro Molekül mindestens Wiederholeinheiten A.1 bis A.4, wobei diese Gruppen bzw. Wiederholeinheiten gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt tragen die erfindungsgemäß verwendeten Polyelektrolyte im Mittel mindestens 4 Gruppen der Formel A.1 bis A.4, besonders bevorzugt mindestens 5.

14

Als anorganische Polyelektrolyte kommen für das erfindungsgemäße Verfahren Polyphosphate, bevorzugt in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- oder Kaliumsalze, sowie Natron- oder Kaliwassergläser in Betracht. Weiter sollen unter den erfindungs-
5 gemäß zu verwendenden anorganischen Polyelektrolyten auch Alumosilikate, insbesondere solche der Alkali- und Erdalkalimetalle zu verstehen sein. Zu erwähnen sind hier vor allem Vertreter aus der Gruppe der Phyllosilikate, wie etwa Kaolinit, die dioktaedrischen Smektiten, insbesondere Muscovit und Montmorillonit (Hauptbe-
10 standteil von Bentoniten), sowie die trioktaedrischen Smektiten, insbesondere Hectorit. In diesem Zusammenhang sei auch auf die ältere deutsche Patentanmeldung 102 37 259.4 verwiesen.

Die beschriebenen Polyelektrolyte kann man an verschiedenen Stufen in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Halbfabrikaten und Zwischenstufen bei der Lederherstellung oder der Herstellung von Pelzfellen einsetzen.

Vorzugsweise setzt man die oben beschriebenen Polyelektrolyte im
20 Äscher, vor oder in der Entkalkung, vor oder in der Beize oder vor oder im Pickel ein.

Ein in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der
25 oben beschriebenen Polyelektrolyte im Äscher (Schritt a)), und ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Häuten durch Verwendung der oben beschriebenen Polyelektrolyte im Äscher.

30 Im Folgenden beziehen sich Angaben in Gew.-% auf das Salzgewicht, wenn nicht anderes angegeben ist.

Zum Einsatz der oben beschriebenen Polyelektrolyte im Äscher geht man zweckmäßig so vor, dass man die Kalkmenge deutlich reduziert
35 und stattdessen eine anorganische basische Alkalimetallverbindung, beispielsweise ein Hydroxid oder ein Carbonat eines Alkalimetalls, bevorzugt von Natrium oder Kalium und ganz besonders bevorzugt von Natrium, sowie einen oder mehrere der oben beschriebenen Polyelektrolyte zusetzt. Andere geeignete anorgani-
40 sche basische Alkalimetallverbindungen sind Alkalimetallsilikate.

Eine bevorzugte Variante in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man die im Äscher eingesetzte Kalkmenge auf 0,1 bis 1,5 Gew.-% verringert, besonders
45 bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%. In einer anderen besonders bevor-

15

zugten Variante verzichtet man vollkommen auf den Einsatz von Kalk.

Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

Den oder die Polyelektrolyten kann man einzeln oder zusammen mit der oder den anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen zugeben. Auch kann die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und der oder den anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen in jeweils einer Portion oder in mehreren Portionen und jeweils vor oder während des Äscherns erfolgen. Bevorzugt ist die Zugabe unmittelbar am Anfang des Äscherns. Auch soll erfindungsgemäß umfasst sein, dass man beispielsweise eine Portion Polyelektrolyt unmittelbar vor dem Äscher oder während oder am Ende der Weiche zuzusetzen und eine weitere Portion - zusammen mit der oder den anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen - während des Äscherns. Wünscht man die Zugabe des oder der Polyelektrolyten in mehreren Portionen durchzuführen, so ist das Mengenverhältnis an Polyelektrolyt in den einzelnen Portionen unkritisch. Als zweckmäßig hat es sich erwiesen, etwa gleich große Portionen zu wählen. Eine andere denkbare Variante ist, in der ersten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der zweiten; eine andere denkbare Variante ist, in der zweiten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der ersten. Analog kann die Menge des oder der zuzugebenden anorganischen basischen Alkalimetallverbindungen auf mehrere Portionen verteilt werden.

In einer weiteren Variante von Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens verändert man den Polyelektrolyten in situ; so kann man beispielsweise Polyacrylate oder Polymethacrylate als polymere Säuren einsetzen und durch die eingesetzte basische Alkalimetallverbindung in das Polyalkalimetallsalz des betreffenden Polyelektrolyten überführen.

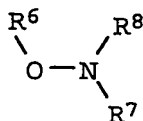
Der oder die Polyelektrolyten kann man erfindungsgemäß in Substanz oder in Lösung, bevorzugt in wässriger Lösung zugeben.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man im Äscher (Schritt (a) des Verfahrensschritts A)) neben den oben beschriebenen Elektrolyten eine oder mehrere Aminverbindung zu, insbesondere eine oder mehrere Hydroxylaminverbin-

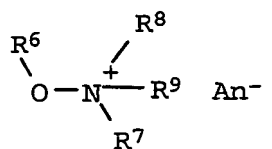
16

dungen oder Hydrazinverbindungen der allgemeinen Formel A.15.a, A.15.b

5



A.15.a

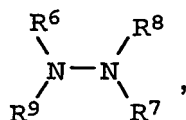


A.15.b

10

oder A.16

15



A.16

wobei bedeuten:

20

R⁶ bis R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl, wobei die Alkyl- und Arylreste der unter R¹ aufgeführten und exemplifizierten Bedeutung entsprechen, und

25 An⁻ Halogenid, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat oder Dihydrogenphosphat oder Mischungen der genannten Anionen.

Insbesondere kommen solche Verbindungen der Formeln A.15.a bzw.

30 A.15.b zur Verwendung, in welchen mindestens einer der Reste R⁶ bis R⁹ gleich Wasserstoff ist.

Als Anion An⁻ seien beispielsweise Halogenid, bevorzugt Chlorid oder Bromid, weiterhin Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat,

35 Hydrogenphosphat und/oder Dihydrogenphosphat genannt.

Bevorzugt ist der Einsatz von Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel A.15.a. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Hydroxylamin als freier Base.

40

Wenn man eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel A.15.a einsetzt, so lässt sich die Menge an basischer Alkalimetallverbindung reduzieren.

45 Besonders günstig ist es, im Äscher-(Schritt (a) des Verfahrensschritts A)) zusätzlich zum Polyelektrolyten eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel A.15.a oder

17

A.15.b oder eine oder mehrere Hydrazinverbindungen der Formel A.16 zusammen mit Alkalimetallhydroxid und Alkalimetallcarbonat einzusetzen.

- 5 Die Menge an Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel A.15.a oder A.15.b oder eine oder mehrere Hydrazinverbindungen der Formel A.16, die im Äscher vorzugsweise zum Einsatz kommt, beträgt 0,5 bis 10 Gew.-%.
- 10 Selbstverständlich kann man der Lösung des Polyelektrolyten noch gerbereiübliche Hilfsstoffe zusetzen, beispielsweise Biozide, Enzyme, Enthaarungsagenzien, Tenside und Emulgatoren.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Zugabe von einem oder mehreren der oben beschriebenen Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung. Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.
- 15 schritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Zugabe von einem oder mehreren der oben beschriebenen Polyelektrolyten vor oder während der Entkalkung. Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.
- 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Zugabe von einem oder mehreren der oben beschriebenen Polyelektrolyten vor oder während der Beize. Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyten zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.
- 25 während der Beize. Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyten zu, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.
- 30 Ein weiterer besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Verwendung der oben beschriebenen Polyelektrolyte vor oder im Pickel, bevorzugt unmittelbar vor dem Pickel, und ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Häuten durch Verwendung der oben beschriebenen Polyelektrolyte vor oder im Pickel.
- 35 lung von Häuten durch Verwendung der oben beschriebenen Polyelektrolyte vor oder im Pickel.

- Zum Einsatz der oben beschriebenen Polyelektrolyte vor oder im Pickel in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man zweckmäßig so vorgehen, dass man die eingesetzte Salzmenge (üblicherweise 5 bis 10 Gew.-%), an Alkalimetallhalogenid, üblicherweise Kochsalz, reduziert und stattdessen eine erfindungsgemäße Menge an einem oder mehreren Polyelektrolyten einsetzt.
- 40 kann man zweckmäßig so vorgehen, dass man die eingesetzte Salzmenge (üblicherweise 5 bis 10 Gew.-%), an Alkalimetallhalogenid, üblicherweise Kochsalz, reduziert und stattdessen eine erfindungsgemäße Menge an einem oder mehreren Polyelektrolyten einsetzt.

18

Erfindungsgemäß setzt man 0,001 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte ein, bevorzugt 0,005 Gew.-% bis 50 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind 0,03 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

5

Erfindungsgemäß setzt man vor oder im Pickel, bevorzugt unmittelbar vor dem Pickel in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens weiterhin 0 bis 3, bevorzugt 0 bis 1 und besonders bevorzugt 0 bis 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer

- 10 Alkali- oder Erdalkalimetallsalze zu, beispielsweise Alkalimetallhalogenide wie etwa Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Kaliumchlorid oder Kaliumbromid oder Mischungen derselben ein. Man kann auch andere anorganische Alkalimetallsalze wie beispielsweise Glaubersalz (Natriumsulfat) oder anorga-
- 15 nische Erdalkalimetallsalze wie beispielsweise Magnesiumchlorid oder Magnesiumsulfat zusetzen. In einer ganz besonders bevorzugten Variante setzt man mindestens 0,01 bis 0,2 Gew.-% anorganische Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natriumchlorid ein; in einer anderen ganz besonders bevorzugten Variante
- 20 verzichtet man ganz auf den Einsatz von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen. Ganz besonders bevorzugt setzt man insbesondere maximal 0,05 Gew.-% Alkalimetallhalogenid, insbesondere Natriumchlorid, ein.

- 25 Die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens, so eine Zugabe von Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen gewünscht ist, kann getrennt und zusammen erfolgen und jeweils unmittelbar vor oder während des Pickelns.
- 30 Auch kann die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und - so gewünscht - Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen in jeweils einer Portion oder in mehreren Portionen und jeweils vor oder während des Pickelns erfolgen. Auch ist es erfindungsgemäß, beispielsweise eine Portion Polyelektrolyt unmittelbar vor dem
- 35 Pickeln zuzusetzen und eine weitere Portion - zusammen mit Alkali- oder Erdalkalimetallsalz - während des Pickelns. Wünscht man die Zugabe des oder der Polyelektrolyten in mehreren Portionen durchzuführen, so ist das Mengenverhältnis an Polyelektrolyt in den einzelnen Portionen unkritisch. Als zweckmäßig hat es sich
- 40 erwiesen, etwa gleich große Portionen zu wählen. Eine andere denkbare Variante ist, in der ersten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der zweiten; eine andere denkbare Variante ist, in der zweiten Portion 1,1 bis 10 mal so viel Polyelektrolyt zuzusetzen wie in der ersten. Analog kann die
- 45 Menge des oder der zugegebenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalze auf mehrere Portionen verteilt werden.

19

Der oder die Polyelektrolyten können in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens in Substanz oder in Lösung, bevorzugt in wässriger Lösung zugegeben werden, wobei der Lösung noch gerbereiübliche Hilfsstoffe zugesetzt werden können, beispielsweise Biozide, Säuren wie beispielsweise Schwefelsäure, Ameisensäure, Salzsäure, Oxalsäure oder Essigsäure, saure Salze, Puffer, Fettungsmittel, Harzgerbstoffe, Vegetabilgerbstoffe und Füllmittel, beispielsweise Kaolin oder Ligninsulfonat.

- 10 Die Verweilzeit der ungespaltenen Häute im Pickel beträgt in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens üblicherweise 10 Minuten bis 24 Stunden, bevorzugt 15 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 15 bis 45 Minuten. Bei Verwendung von gespaltenen Häuten sind, wie dem Fachmann bekannt, kürzere Verweilzeiten möglich.

Das Pickeln verläuft unter ansonsten gerbereiüblichen Bedingungen, die Temperatur beträgt 10 bis 35°C und der Druck 1 bis 10 bar, besonders zweckmäßig ist Normaldruck.

20

- Setzt man erfindungsgemäß einen oder mehrere Polyelektrolyten in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereits vor oder im Äscher zu, so lässt sich im Pickel die Menge an zugegebenem Polyelektrolyt reduzieren. Im Extremfall kann man im oder un-
- 25 mittelbar vor dem Pickel auf die erneute Zugabe von weiterem Polyelektrolyten ganz verzichten.

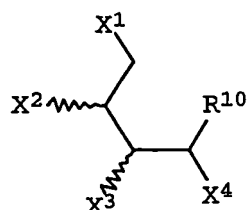
- In einer besonderen Variante in Verfahrensschritt A) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man im Äscher 0,1 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Polyelektrolyte zu und kann in den weiteren Schritten, Entkalkung, Beize und Pickel, auf die Zugabe von weiterem Polyelektrolyten verzichten, weil die Konzentration an Polyelektrolyten hoch genug ist. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, in
- 30 der auf die Zugabe von Kalk vollkommen verzichtet wird, kann man auf einen gesonderten Entkalkungsschritt verzichten, insbesondere in dieser Variante lässt sich auf eine weitere Zugabe von Polyelektrolyt verzichten.

- 40 Verfahrensschritt B) der vorliegenden Erfindung beinhaltet die Enthaarung der Häute mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel B.1

45

20

5



B.1

10 oder deren korrespondierenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium- oder Phosphoniumsalzen,

mit der Maßgabe, dass in der Verbindung bzw. den Verbindungen B.1 mindestens zwei Mercapto-Gruppen enthalten sind,

15

wobei bedeuten:

20 R^{10} Wasserstoff oder gegebenenfalls mit einer oder mehreren Mercapto- oder Hydroxy-Gruppen substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, wie etwa

25 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl oder n-Decyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

30 Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 1,2-Dihydroxyethyl, 3-Hydroxy-n-Propyl, 2-Hydroxy-iso-Propyl, ω -Hydroxy-n-Butyl, ω -Hydroxy-n-Decyl, $HS-CH_2-$; $HS-(CH_2)_2-$ oder $HS-(CH_2)_3-$;

insbesondere Wasserstoff;

35 X^1 bis X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff;

C_1 - C_4 -Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

40 Hydroxy, Mercapto oder NHR^{11} , insbesondere Hydroxy oder Mercapto; und

R^{11} Wasserstoff, Formyl,

45 C_1 - C_{12} -Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-

21

Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl oder n-Decyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl; oder

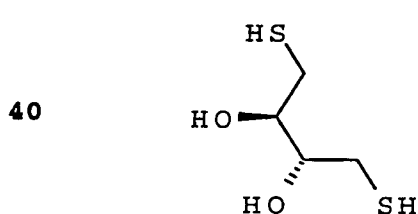
- 5 C₁-C₄-Alkyl-Carbonyl, wie beispielsweise Acetyl, C₂H₅-C=O, n-C₃H₇-C=O, iso-C₃H₇-C=O, n-C₄H₉-C=O, iso-C₄H₉-C=O, sec-C₄H₉-C=O oder tert-C₄H₉-C=O.

Bevorzugt ist mindestens eine, besonders bevorzugt sind mindestens zwei Gruppen X¹ bis X⁴ Hydroxylgruppen.

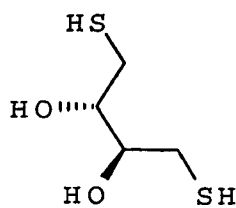
Unter den korrespondierenden Alkali- und Erdalkalimetallsalzen sind insbesondere die Mono- und Dinatriumsalze, Mono- und Dikaliumsalsalze sowie Kaliumnatriumsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel B.1 zu nennen, weiterhin die entsprechenden Calcium- und Magnesiumsalze. Auch sind die Ammoniumsalze bzw. primären, sekundären, tertiären und insbesondere quartären Mono- und Diammoniumsalze und Phosphoniumsalze zu nennen. Natürlich sind auch Gemische aus Verbindungen der allgemeinen Formel B.1 und deren korrespondierenden Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen oder Ammonium- oder Phosphoniumsalzen einsetzbar. Bevorzugt setzt man die Alkalimetallsalze ein.

Bevorzugte Mono- und Diammoniumsalze haben als Kationen solche der Formel N(R¹²)(R¹³)(R¹⁴)(R¹⁵)⁺, wobei R¹² bis R¹⁵ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, Phenyl oder CH₂-CH₂-OH bedeuten. Beispielhaft seien Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Methyl-diethanolammonium und n-Butyl-diethanolammonium genannt. Bevorzugte Mono- und Diphosphoniumsalze haben als Kationen solche der Formel P(R¹²)(R¹³)(R¹⁴)(R¹⁵)⁺, wobei R¹² bis R¹⁵ wie oben definiert sind.

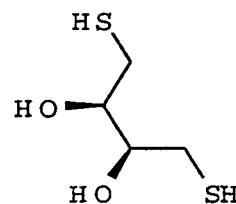
Ganz besonders bevorzugt setzt man in Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens ein oder mehrere 1,4-Dimercaptobutandiole der Formeln B.1.a, B.1.a' und B.1.b,



B.1.a



B.1.a'



B.1.b

45

22

ein oder deren korrespondierende Alkali- oder Erdalkalimetallsalze. B.1.a bzw. B.1.a' werden auch als Dithiothreitol, B.1.b wird auch als Dithioerythrol bezeichnet. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von racemischem Dithiothreitol. B.1.a, B.1.a' und
5 B.1.b sind praktisch geruchslose, leicht dosierbare und gut wasserlösliche Verbindungen.

Die Verbindungen B.1.a bzw. B.1.a' und B.1.b sind bekannt und beispielsweise bei Aldrich oder AGROS Chemicals kommerziell erhältlich. Die Synthese weiterer Vertreter gelingt wie in der
10 Schrift US 4,472,569 oder in J. Chem. Soc. 1949, 248 beschrieben beziehungsweise durch analoge Umsetzungen.

Im Allgemeinen genügt in Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% Verbindung B.1., bezogen auf das Haut- bzw. Salzgewicht der Häute, Pelze oder Pelzfelle. Bevorzugt sind 0,5 bis 2,5 Gew.-%, besonders
15 bevorzugt sind 0,75 bis 1,5 Gew.-%.

Bevorzugt erfolgt in Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Behandlung der Häute, Pelze bzw. Pelzfelle mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel B.1 im Äscher bzw. der Schwöde, und zwar sowohl unter haarzerstörenden als auch unter haarerhaltenden Bedingungen. Dabei gelingt es, im
20 Äscher bzw. der Schwöde statt der üblichen Konzentration von etwa 4 Gew.-% Na₂S bzw. NaHS oder sogar geringfügig mehr, mit einer Konzentration von weniger als 1 Gew.-% Na₂S bzw. NaHS bei gleich großer Wirkung bezüglich der Entfernung von Hornsubstanzen auszukommen.

30 In einer Variante von Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man im Äscher eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel B.1 zusammen mit aus der Gerberei bekannten Thiolen, wie beispielsweise Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure,
35 einsetzen. Bevorzugt setzt man hierbei weniger als 0,5 Gew.-% Mercaptoethanol oder Thioglykolsäure ein.

Vorzugsweise verzichtet man in Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens jedoch auf den Einsatz von Na₂S bzw. NaHS
40 oder anderen übel riechenden schwefelhaltigen Reagenzien.

Man behandelt die Häute in Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer wässrigen Flotte. Dabei beträgt das Flottenverhältnis von 1:10 bis 10:1, bevorzugt 1:2 bis 4:1, besonders bevorzugt bis 3:1 bezogen auf das Hautgewicht bzw. Salzgewicht der Häute.
45

23

Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei pH-Werten von 7 bis 14, bevorzugt von 8 bis 13 und besonders bevorzugt von 9 bis 12,5 durchgeführt.

- 5 Zur Einstellung des pH-Werts kann man so vorgehen, dass man bis zu 3 Gew.-% Kalk, bezogen auf die Flotte, zugibt. Man kann aber auch die Kalkmenge deutlich reduzieren. In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens verzichtet man auf den Einsatz von Kalk. In der bevorzugten Ausführungsform setzt man
10 eine oder mehrere anorganische basische Alkalimetallverbindungen zu, beispielsweise ein oder mehrere Hydroxide oder Carbonate von Alkalimetallen, bevorzugt von Natrium oder Kalium und ganz besonders bevorzugt von Natrium. Andere geeignete anorganische basische Alkalimetallverbindungen sind Alkalimetallsilikate. Man kann auch
15 basische Amine, beispielsweise Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin oder Triethylamin zusetzen oder Kombinationen aus Alkalimetallverbindung und einem oder mehreren basischen Aminen.

- Neben Wasser können noch weitere organische Lösemittel in der
20 Flotte sein, beispielsweise bis zu 20 Vol.-% Ethanol oder Isopropanol.

- Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich in den gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, in denen üblicher-
25 weise geäschert wird. Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in drehbaren Fässern mit Einbauten durch. Die Drehzahl beträgt üblicherweise 0,5 bis 100/min, bevorzugt 1,5 bis 10/min und besonders bevorzugt 2 bis 6/min.

- 30 Die Druck- und Temperaturbedingungen zur Durchführung von Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Allgemeinen unkritisch. Als geeignet hat sich die Durchführung bei Atmosphärendruck erwiesen; ein auf bis zu 10 bar erhöhter Druck ist ebenfalls denkbar. Geeignete Temperaturen sind 10 bis 45°C, bevor-
35 zugt 15 bis 35°C und besonders bevorzugt 20 bis 30°C.

- Man kann die Verbindung bzw. Verbindungen der allgemeinen Formel B.1 am Beginn des Äscherprozesses dosieren, man kann aber zunächst auch die Häute zunächst unter basischen Bedingungen ein-
40 weichen und erst nach einiger Zeit eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel B.1 dosieren. Die Dosierung kann in einem Schritt erfolgen, d.h. die Gesamtmenge der eingesetzten Verbindung bzw. Verbindungen B.1 wird in einem Schritt dosiert; man kann aber B.1 auch portionsweise oder kontinuierlich dosieren.

24

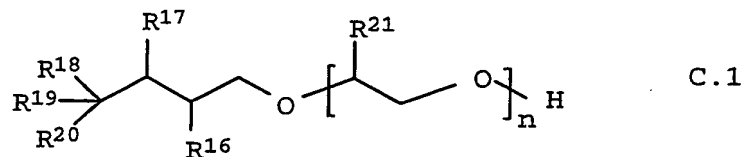
Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens lässt sich in einem Zeitraum von 10 Minuten bis 48 Stunden, bevorzugt 1 bis 36 Stunden und besonders bevorzugt 3 bis 15 Stunden durchführen.

- 5 Selbstverständlich kann man zur Ausübung von Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens noch gerbereiübliche Hilfsstoffe zusetzen, beispielsweise Phosphine, wie z. B. Triphenylphosphin oder Tris(2-Carboxyethyl)-phosphinhydrochlorid, weiterhin Hydroxylamin, Harnstoff, Guanidin bzw. Guanidinium-Hydrochlorid,
 10 Hydrazin, Biozide, Enzyme, Tenside und Emulgatoren.

Durch Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich vorzüglich enthaarte Blößen herstellen. Überraschend findet man, dass auch die Epidermis bereits nach kurzer Behandlungsdauer vollständig oder doch zumindest weitgehend abgelöst
 15 wird.

In Verfahrensschritt C) setzt man erfindungsgemäß Entfettungsmittel der allgemeinen Formel C.1

20



25

zur Entfettung von Blößen, Häuten oder weiteren Zwischenstufen und Halbfabrikaten in der Lederherstellung ein. Dabei sind in Formel C.1 die Variablen wie folgt definiert:

- 30 R¹⁶ bis R¹⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder

C₁-C₁₀-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

40

R²⁰ Wasserstoff oder

45

25

- 5 C₁-C₂₅-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Eicosyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders
- 10 bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

R²¹ Wasserstoff oder

- 15 C₁-C₄-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl;

wobei für den Fall, dass R¹⁸ bis R²⁰ jeweils Wasserstoff bedeuten, R¹⁶ aus C₁-C₁₀-Alkyl gewählt wird,

20

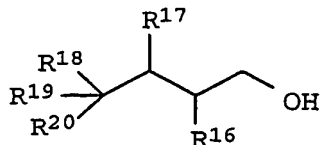
und für den Fall, dass R¹⁶ Wasserstoff bedeutet, wenigstens ein Rest von R¹⁸ bis R²⁰ aus C₁-C₂₅-Alkyl gewählt wird,

- n eine ganze Zahl von 1 bis 100, bevorzugt 1 bis 25, besonders
- 25 bevorzugt 3 bis 15.

- Das in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Entfettungsmittel zeigt in der Emulgatorenentfettung sehr gute Wirkungsgrade. Es weist insbesondere im wässrigen Me-
- 30 dium eine hohe Emulgierwirkung auf natürliche Fette und Öle auf und emulgiert diese in einer Weise, dass die Fett- und Ölbestandteile aus der Tierhaut leicht mit Wasser ausgewaschen werden können.

- 35 Das in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Entfettungsmittel enthält bevorzugt ein Gemisch aus Alkoholalkoxylaten, basierend auf 1 bis 3 verschiedenen Alkoholen C.2,

40



C.2

45

26

besonders bevorzugt auf einem einzigen oder zwei verschiedenen Alkoholen C.2. Wenn man auf Gemische von Entfettungsmitteln auf Basis von verschiedenen Alkoholen C.2 zurückgreift, kann die Anzahl der Kohlenstoffatome des Alkoholrests unterschiedlich sein 5 und/oder die Art der Verzweigung.

Bevorzugt weist die Hauptkette der Alkohole C.2 eine bis 4 Verzweigungen auf, soweit die Kettenlänge mehr als eine Verzweigung in der Kettenmitte ermöglicht, besonders bevorzugt 1 bis 3. Diese 10 Verzweigungen weisen im allgemeinen unabhängig voneinander 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugte Verzweigungen sind demnach Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propyl-Gruppen.

15

Der Rest des Alkohols C.2 weist 5 bis 30 Kohlenstoffatome auf. Da C.2 mindestens eine Verzweigung mit mindestens einem Kohlenstoffatom aufweist, umfasst die Hauptkette 4 bis 29 Kohlenstoffatome. Bevorzugt weist der C.2 bis 25 Kohlenstoffatome auf, besonders 20 bevorzugt 10 bis 20. Das heißt, die Hauptkette weist bevorzugt 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf, besonders bevorzugt 9 bis 19. Ganz besonders bevorzugt weist die Hauptkette 9 bis 15 Kohlenstoffatome auf und die übrigen Kohlenstoffatome von C.2 verteilen sich auf eine oder mehrere Verzweigungen.

25

Die Herstellung der verzweigten Alkohole C.2, die zur Herstellung der in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Alkoholalkoxylate erforderlich sind, erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden. Ein allgemeiner Syntheseweg zur Herstellung verzweigter Alkohole ist z.B. die Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen gemäß Guerbet-Reaktion oder mit Grignard-Reagenzien. Anstelle der Grignard-Reagenzien können auch Aryl- oder Alkylolithiumverbindungen eingesetzt werden, die sich durch ein höheres Reaktionsvermögen auszeichnen. 30

35

Die eingesetzten Alkoholalkoxylate, welche in den eingesetzten Entfettungsmitteln in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens enthalten sind, basieren auf den Umsetzungsprodukten der verzweigten Alkohole C.2 mit Alkylenoxid, welches bevorzugt 40 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Dabei ist es möglich, dass ein einziger Alkohol C.2 mit verschiedenen der genannten Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid, umgesetzt wird, wobei Alkoholalkoxylate erhalten werden können, die jeweils Blöcke aus mehreren Einheiten eines Alkylenoxids, z.B. Ethylenoxid, neben Blöcken 45

aus mehreren Einheiten eines weiteren Alkylenoxids, z.B. Propylenoxid, aufweisen.

Die Einsatzmengen an Alkylenoxid betragen 1 bis 100 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol, bevorzugt 1 bis 25 Mol, besonders bevorzugt 3 bis 15 Mol und ganz besonders bevorzugt 5 bis 12 Mol. Der erzielte Alkoxylierungsgrad ist in den erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholalkoxylaten breit verteilt und kann je nach Einsatzmenge an Alkylenoxid zwischen 0 und 100 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol liegen. Es wurde gefunden, dass die durch Umsetzung der eingesetzten Alkohole C.2 mit Alkylenoxiden erzielte Molekulargewichtsverteilung, die sich aufgrund des Alkoxylierungsgrades der Alkohole ergibt, nicht einer Gauß-Verteilung entspricht. Eine solche Gauß-Verteilung ergibt sich bei einer Alkoxylierung von Oxo-Alkoholen (technische Alkohole, die zu ca. 60 Gew.-% lineare Alkohole enthalten und zu ca. 40 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigte Alkohole) zu Alkoholalkoxylaten, wie sie im Stand der Technik in Lederentfettungsmitteln eingesetzt werden, sowie bei einer Alkoxylierung von Alkylphenolen, deren Alkoxylierungsprodukte bisher den besten Erfolg in der Lederentfettung zeigen. Der Alkoxylierungsgrad und damit die Molekulargewichtsverteilung ist bei einer Alkoxylierung der in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Alkohole C.2 wesentlich breiter.

In dem Fall, dass das in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Entfettungsmittel ein Gemisch aus Alkoholalkoxylaten enthält, die entweder auf der Basis verschiedener Alkohole aufgebaut sind und/oder mit einer unterschiedlichen Menge oder verschiedenen Alkylenoxiden umgesetzt wurden, können diese in beliebigen Verhältnissen vorliegen. Enthält das Entfettungsmittel z.B. zwei verschiedene Alkoholalkoxylate, so können diese in Verhältnissen von 20 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 9 : 1 bis 1 : 1 vorliegen. Bei drei verschiedenen Alkoholalkoxylaten ist es ebenfalls möglich, dass eine der Komponenten gegenüber den zwei anderen Komponenten im Überschuß vorliegt. Es ist ebenfalls möglich, dass 2 Komponenten den Hauptanteil der Alkoholalkoxylate bilden und von der dritten Komponente nur geringfügige Mengen enthalten sind. Des weiteren ist es möglich, dass alle drei Komponenten etwa zu gleichen Anteilen im Entfettungsmittel enthalten sind.

Die HLB-Werte der in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens als Entfettungsmittel eingesetzten Alkoholalkoxylate betragen im allgemeinen 8 bis 16, bevorzugt 9 bis 14.

28

Die Alkoholalkoxylate werden aus den verzweigten Alkoholen C.2 durch Umsetzung mit Alkylenoxiden hergestellt. Die Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung an einem Alkalimetallkatalysator. Dabei werden
5 üblicherweise NaOH oder KOH eingesetzt. Es ist auch möglich, Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 oder Hydrotalcit als Katalysatoren einzusetzen. Desweiteren können auch komplexe Metallcyanide, wie z.B. $\text{Zn}_3[\text{Co(CN)}_6]_2$, als Katalysatoren Verwendung finden. Letztere Katalysatoren führen in der Regel zu engeren Molekulargewichts-
10 verteilungen. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser. Die Umsetzungstemperatur beträgt im allgemeinen 70 bis 180°C.

Das erfindungsgemäße Entfettungsmittel kann in unterschiedlichen
15 Prozessstufen, in denen der Einsatz eines Entfettungsmittels sinnvoll bzw. erforderlich ist, bei der Leder- und Pelzherstellung eingesetzt werden. So ist der Einsatz z.B. beim Weichen, Äschern, Entkälken, Beizen, Pickeln und/oder Gerben sowie nach einer Entpickelung, in der Bearbeitung von wet blue oder wet
20 white, im Nasszurichtungsprozess und in der Aufarbeitung von Borkeledern möglich. Diese einzelnen Prozessstufen sind dem Fachmann bekannt.

In Abhängigkeit von der Prozessstufe, in der die erfindungs-
25 gemäßen Entfettungsmittel eingesetzt werden, können die Entfettungsmittel in Kombination mit weiteren Komponenten verwendet werden. Solche Komponenten sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Komponenten sind z.B. weitere Formulierungsagentien wie Netzmittel, Rohkomponenten mit tensidischer Wirkung, z.B. Ethersulfate
30 oder Dispergatoren; Entschäumer wie Paraffine und Siloxane; Trägeröle wie höhere Alkane, aromatenreiche pflanzliche oder synthetische Öle, Weißöl oder Mineralöl; andere nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere Tenside.

35 Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in der Flotte oder ohne Flotte durchgeführt werden. Wird das Verfahren ohne Flotte durchgeführt, erfolgt eine Zugabe des erfindungsgemäßen Entfettungsmittels zu den zu entfettenden Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten und anschließendes Walken.

40 Die genauen Verfahrensbedingungen sind abhängig von der Prozessstufe, in der das in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzte Entfettungsmittel verwendet wird. Die folgenden Angaben sind daher allgemeine Verfahrensbedingungen, ohne
45 dass auf die speziellen Besonderheiten, die in den einzelnen Pro-

29

zessstufen zu berücksichtigen sind, näher eingegangen wird. Diese sind dem Fachmann bekannt.

Die in dem in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Entfettungsmittel enthaltenen Alkoholalkoxylate werden im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gewicht der Häute, Felle, Blößen oder anderen Zwischenprodukte in der Leder- und Pelzherstellung. Diese Angabe bezieht sich dabei auf den Gesamtgehalt der in dem in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Entfettungsmittel enthaltenen Alkoholalkoxylate. Bei dem Einsatz mehrerer Alkoholalkoxylate ergibt sich aus den vorstehend angegebenen Verhältnissen der Anteil der einzelnen Alkoholalkoxylate. Dabei steigt der Entfettungsgrad mit der Einsatzmenge bis zu der angegebenen Obergrenze im allgemeinen an, wobei der Entfettungsgrad unter anderem vom Naturfettgehalt der Tierhäute abhängt. Eine Zugabe von größeren Mengen Alkoholalkoxylat ist nicht sinnvoll, da keine weitere Verbesserung des Entfettungsgrades erzielt wird, bzw. gegebenenfalls eine Qualitätsminderung eintritt. Des weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Sättigungskonzentration des eingesetzten Alkoholalkoxylats nicht überschritten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem pH-Wert von 2 bis 10 durchgeführt. Der pH-Wert variiert dabei je nach Prozessstufe von sauer bis basisch. Dabei ist der Einfluss des pH-Wertes auf den Entfettungsgrad bei den erfindungsgemäß eingesetzten nichtionischen Tensiden im allgemeinen gering.

Die während des Entfettungsverfahrens vorliegenden Salzgehalte entsprechen den üblicherweise in den verschiedenen Prozessstufen eingesetzten Salzgehalten. Der Salzgehalt der Flotte kann dabei im Allgemeinen 0 bis 100 g NaCl/l betragen, vorzugsweise beträgt er 0 bis 3 g/l.

Die Temperatur bei Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt im allgemeinen 15 bis 65°C, bevorzugt 20 bis 55°C, insbesondere 28 bis 40°C; sie muss jedoch mindestens 5°C unter dem Schmelzpunkt des Kollagens liegen. Auch kann die Temperatur in den verschiedenen Prozess-Stufen unterschiedlich sein. So können nach der Gerbung des Leders höhere Temperaturen angewandt werden als in den vorherigen Schritten, da zu hohe Temperaturen vor der Gerbung die Qualität der herzustellenden Leder oder Felle negativ beeinflussen können. Eine Erhöhung der Temperatur führt im allgemeinen zu einer Erhöhung des Entfettungsgrades.

30

Die Dauer des Verfahrens hängt wiederum von der Prozessstufe ab, in der das erfindungsgemäße Entfettungsmittel eingesetzt wird. Im allgemeinen beträgt die Dauer der Entfettung 0,5 Stunden bis 10 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 5 Stunden, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 3 Stunden. Dabei steigt der Entfettungsgrad im allgemeinen mit zunehmender Dauer an, bis ein Maximum erreicht ist.

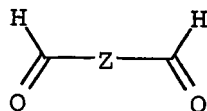
Die Flottenlänge sollte mindestens so lang gewählt werden, dass eine Micellenbildung vorhanden ist, damit das Entfettungsmittel 10 seine Wirkung entfalten kann. Für gute Wirkungsgrade werden vorzugsweise mehrere möglichst kurze Flotten mit wechselnden Bädern verwendet.

Mit den in Verfahrensschritt C) des erfindungsgemäßen Verfahrens 15 eingesetzten Entfettungsmitteln können in der Lederentfettung Wirkungsgrade von mindestens 50 bis 55 % erzielt werden. Dabei ist der Wirkungsgrad in % als herausgelöste Fettmenge, d.h. der Differenz des Fettgehalts vor der Entfettung (x_0) und nach der Entfettung (x_1), im Verhältnis zum Fettgehalt vor der Entfettung 20 (x_0), d.h. zu $(x_0 - x_1) \cdot 100/x_0$, definiert.

Im Anschluss an die Entfettung wird das entfettete Material im allgemeinen mit Wasser gespült. Bei der bevorzugten Emulgatorentfettung reduziert sich dabei die Abwasserbelastung auf die 25 Substanzen Naturfett und Tensid. Falls erwünscht, ist eine Abtrennung dieser Substanzen von der wässrigen Phase dadurch möglich, dass die wässrige Mischung erwärmt wird. Bei erhöhter Temperatur büßen die erfindungsgemäß eingesetzten nichtionischen Tenside an Löslichkeit ein. Durch den daraus folgenden Verlust an 30 Emulgatorwirkung erfolgt eine Emulsionstrennung. Verfahren zur Trennung des Wassers von dem Naturfett und dem Tensid sind dem Fachmann bekannt.

Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das 35 Vorgerben, Gerben oder Nachgerben vorbehandelter Blößen mit Gerbmitteln, erhältlich durch Umsetzen von Aldehyden der Formel D.1

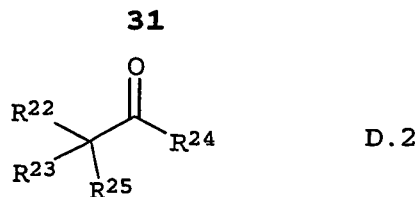
40



D.1

45

in Anwesenheit eines sauren Katalysators und optional in Gegenwart mindestens einer weiteren Carbonylverbindung der Formel D.2



5

mit der Maßgabe, dass für den Fall, dass Z einer chemischen Einfachbindung oder einem Rest ohne α -Wasserstoffatomen entspricht, mindestens ein weiterer Aldehyd der Formel D.1, in welchem der Rest Z α -Wasserstoffatome enthält, oder mindestens eine weitere

10 Carbonylverbindung der Formel D.2 vorhanden ist.

In Formel D.1 sind die Variablen wie folgt definiert:

Z eine chemische Einfachbindung,

15

C₁-C₁₂-Alkylen, wie beispielsweise -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, cis- oder trans-CH=CH-, Z- oder E-CH₂-CH=CH-; bevorzugt -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-,

20 -(CH₂)₄-;

substituiertes C₁-C₁₂-Alkylen, wie beispielsweise -CH(CH₃)-, -CH(C₆H₅)-, -CH(CH₃)-CH₂-, syn-CH(CH₃)-CH(CH₃)-, anti-CH(CH₃)-CH(CH₃)-, syn-CH(CH₃)-CH(C₆H₅)-, anti-CH(CH₃)-CH(C₆H₅)-,

25 -(CH(CH₃))₃-;

gegebenenfalls substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkylen, wie beispielsweise trans- oder cis-1,2-Cyclopentanylen, trans- oder cis-1,3-Cyclopentanylen, trans- oder cis-1,3-Cyclopent-4-enylen, trans- oder cis-1,4-Cyclohexanylen, trans- oder cis-1,4-Cyclohex-2-enylen, trans- oder cis-1,3-Cyclohexanylen, trans- oder cis-1,2-Cyclohexanylen, wobei als Substituenten jeweils ein oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, oder ein oder mehrere Halogenatome, wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod in Frage kommen; oder

30

35

gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₄-Arylen, wie beispielsweise para-Phenylen, meta-Phenylen, ortho-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 1,3-Naphthylen, 1,4-Naphthylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,7-Naphthylen, 1,8-Naphthylen, 2,3-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 2,6-Naphthylen, 1,4-Anthrylen, 9,10-Anthrylen, p,p'-Biphenylen, wobei als Substituenten jeweils ein oder mehrere C₁-C₄-Alkylgruppen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl

40

45

32

oder tert.-Butyl, oder ein oder mehrere Halogenatome, wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod in Frage kommen.

In Formel D.2 sind die Variablen wie folgt definiert:

5

R²² bis R²⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff,

10

C₁-C₁₂-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl;

20

gegebenenfalls substituierte C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie etwa Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclo-dodecyl; bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl;

30

35

40

C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl, wie etwa Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;

45

C₆-C₁₄-Aryl, wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevor-

33

zugt Phenyl, gegebenenfalls substituiert durch eine oder mehrere

- 5 C₁-C₁₂-Alkylgruppen, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;
- 10
- 15

Halogene, wie etwa Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind;

- 20 C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen, wie etwa Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy oder iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder n-Butoxy.

- 25 In einer besonderen Ausführungsform sind die Reste R²² und R²³ oder R²² und R²⁴ miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden. So können R²² und R²³ beispielsweise gemeinsam sein: -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-,
- 30 -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- oder -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-.

Bevorzugt sind R²² und R²³ jeweils Wasserstoff.

Ganz besonders bevorzugt ist Z gleich -(CH₂)₃-.

- 35 Die Umsetzung zur Herstellung der in Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Gerbmittel erfolgt vorzugsweise durch Erhitzen von D.1 auf Temperaturen von 30 bis 130°C, insbesondere 20 bis 100°C und ganz besonders bei 50 bis
- 40 80°C. Man kann die Umsetzung bei beliebigen Drücken von 0,1 bis 100 bar durchführen, bevorzugt ist Atmosphärendruck. Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Lösemittels erfolgen, beispielsweise von Kohlenwasserstoffen wie vorzugsweise Toluol, Petrolether oder n-Heptan. Auch halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise
- 45 Chloroform sind grundsätzlich geeignet. Bevorzugt ist die Umsetzung in wässriger Lösung oder wässriger Dispersion.

34

Man kann zur Beschleunigung der Reaktion wasserentziehende Mittel zusetzen, aber der Zusatz von wasserentziehender Mittel ist nicht notwendig. Führt man die Umsetzung in Wasser als Lösemittel durch, so ist der Zusatz von wasserentziehenden Mitteln natürlich 5 nicht sinnvoll.

Als Katalysator werden saure Katalysatoren eingesetzt, beispielsweise Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, saure Kieselgele, verdünnte oder auch konzentrierte Schwefelsäure. Arbeitet man in 10 nicht-wässrigen Lösemitteln, so ist auch die Anwendung von P_2O_5 oder Molekularsieb denkbar. Man setzt üblicherweise 0,1 bis 20 mol-% Katalysator, bevorzugt 1 bis 10 mol-%, bezogen auf die Menge an Verbindungen D.1 ein.

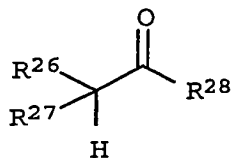
15 Als Reaktionszeit für die Umsetzung sind 10 Minuten bis 24 Stunden sinnvoll, bevorzugt eine bis drei Stunden.

Nach dem Erhitzen arbeitet man üblicherweise auf, indem man zunächst die Säure neutralisiert, beispielsweise mit wässriger Alkalimetallhydroxidlösung oder mit wässriger Alkalimetallcarbonatlösung oder auch mit festen basischen Alkalimetallverbindungen, beispielsweise Alkalimetallhydroxid, Alkalimetallcarbonat oder Alkalimetallbicarbonat. Anschließend kann man die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches abdestillieren. Dazu ist in der 25 Regel ein Erwärmen auf 40 bis 80°C bei vermindertem Druck, beispielsweise 10 bis 100 mbar, sinnvoll.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Aldehyde der allgemeinen Formel D.1 mit 1 bis 1000 mol-%, bevorzugt 10 bis 500 30 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 200 mol-% mindestens einer weiteren Carbonylverbindung um, wobei unter Carbonylverbindungen Aldehyde und Ketone zu verstehen sind.

Bevorzugt tragen die als weitere Reaktionspartner eingesetzten 35 Aldehyde und Ketone α -H-Atome. Besonders bevorzugt sind Aldehyde und Ketone der allgemeinen Formel D.2'

40



D.2'

45 wobei die Reste R²⁶ bis R²⁸ unabhängig voneinander bedeuten

Wasserstoff,

- C₁-C₁₂-Alkyl, wie etw Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, 5 sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 10 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl;
- 15 gegebenenfalls substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie etwa Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl; bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, 20 trans-2,4-Dimethylcyclopentyl 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 25 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl;
- 30 C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl, wie etwa Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl oder 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- 35 C₆-C₁₄-Aryl, wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 40 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl, gegebenenfalls substituiert durch eine oder mehrere
- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, 45 iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl; bevorzugt

36

- C₁-C₆-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt
- 5 C₁-C₄-Alkyl, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl;

Halogene, wie etwa Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Chlor oder Brom;

10

C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen, wie etwa Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy oder iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy,

15

n-Propoxy oder n-Butoxy.

- In einer besonderen Ausführungsform sind die Reste R²⁶ und R²⁷ oder R²⁶ und R²⁸ miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden. So können R²⁶ und R²⁷ beispielsweise gemeinsam sein: -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- oder -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-.

20

Besonders bevorzugt sind R²⁶ und R²⁷ jeweils Wasserstoff, und R²⁸ ist Methyl.

25

- Bei den Umsetzungen unter den oben beschriebenen Bedingungen kommt es üblicherweise zur Bildung von schwer trennbaren Gemischen, deren Produkte aus Dimerisierungen, Oligomerisierungen (3 bis 8 Einheiten) und Polymerisation (9 und mehr Einheiten) des
- 30 Aldehyds der allgemeinen Formel D.1 resultieren, weiterhin aus Aldoladditionen, möglicherweise gefolgt beispielsweise durch Wasserabspaltung (Dehydratisierung), Oxidationen oder auch durch intramolekulare Vernetzung. Bei der Lagerung der erfindungsgemäßen Gerbmittel kann es fernerhin zu lagerungsbedingten Neben-
- 35 produkten kommen, beispielsweise durch Wasserabspaltung (Dehydratisierung), Oxidationen oder auch durch Dimerisierung, Oligomerisierung oder Polymerisation sowie durch Vernetzung.

- Es ist möglich, die einzelnen Produkte der oben beschriebenen
- 40 Umsetzungen zu isolieren und als Gerbmittel einzusetzen. Ein bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist jedoch die Verwendung der nur unvollständig oder gar nicht weiter aufgereinigten Umsetzungsprodukte als Gerbmittel in Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens.

45

37

Die erfindungsgemäß verwendeten Gerbmittel lassen sich zur Vorgerbung, Gerbung und Nachgerbung von Tierhäuten einsetzen.

Erfindungsgemäß geht man in Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens aus von vorbehandelten Häuten von Tieren wie beispielsweise Rindern, Schweinen, Ziegen oder Hirschen.

Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens übt man im Allgemeinen so aus, dass man ein oder mehrere erfindungsgemäße Gerbmittel in einer Portion oder in mehreren Portionen unmittelbar vor oder aber während des Gerbungsschrittes zusetzt. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 2,5 bis 4 durchgeführt, wobei man häufig beobachtet, dass der pH-Wert während der Durchführung des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens um etwa 0,3 bis drei Einheiten ansteigt. Man kann den pH-Wert auch durch Zugabe abstumpfender Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten erhöhen.

Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man im Allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 45°, bevorzugt bei 20 bis 30°C durch. Bewährt hat sich eine Dauer von 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt sind eine bis drei Stunden. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren kann man in beliebigen gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern.

In einer Variante von Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man die erfindungsgemäßen Gerbmittel zusammen mit einem oder mehreren herkömmlichen Gerbstoffen ein, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Syntanen, Polymergerbstoffen oder vegetabilen Gerbstoffen, wie sie beispielsweise beschrieben sind in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim. Das Gewichtsverhältnis erfindungsgemäses Gerbmittel : herkömmlicher Gerbstoff bzw. Summe der herkömmlichen Gerbstoffe beträgt zweckmäßig von 0,01 : 1 bis 100 : 1. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man nur wenige ppm der herkömmlichen Gerbmittel den erfindungsgemäßen Gerbmitteln zu. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, auf die Beimischung herkömmlicher Gerbstoffe ganz zu verzichten.

In einer Variante von Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man ein oder mehrere oben beschriebene Gerbmittel in einer Portion oder in mehreren Portionen vor oder während des Vorgerbens zu, in einer besonderen Variante bereits im Pickel.

38

In einer weiteren Variante von Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man ein oder mehrere oben beschriebene Gerbmittel in einer Portion oder in mehreren Portionen vor oder während eines oder mehrerer Nachgerbungsschritte zu.

- 5 Diese Variante von Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man unter ansonsten üblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, d.h. 2 bis 6 Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen. Die Temperatur bei den einzelnen Einwirksschritten beträgt
10 jeweils von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 45°C. Man setzt zweckmäßig weitere, während der Nachgerbung üblicherweise verwendete Mittel ein, beispielsweise Fettlicker, Polymergerbstoffe und Fettungsmittel auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis, Nachgerbstoffe auf Basis von Harz- und Vegetabilgerbstoffen, Füllstoffe,
15 Lederfarbstoffe oder Emulgatoren.

- In einer speziellen Ausführungsform von Verfahrensschritt D) des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man die oben beschriebenen Gerbmittel in Form pulverförmiger Wirkstoffe ein. Solche pulver-
20 förmige Wirkstoffe enthalten

10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer oben beschriebener Gerbmittel,

- 25 und 0 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Zuschlagstoffe.

Die Zuschlagstoffe sind in der Regel feste partikuläre Stoffe. Bevorzugt werden sie gewählt aus Stärke, Siliziumdioxid,

- 30 beispielsweise in der Form von Kieselgel, insbesondere sphäroidale Kieselgele, Schichtsilikate, Aluminiumoxid sowie Mischoxiden von Silizium und Aluminium.

Als Zuschlagstoffe sind weiterhin ein oder mehrere herkömmliche

- 35 Gerbstoffe oder Nachgerbstoffe, insbesondere Harzgerbstoffe, beispielsweise der unter dem Namen Relugan® D, Tamol® M und Basytan® DLX von der BASF Aktiengesellschaft vertriebene Harzgerbstoff. Auch Ligninsulfonate sind geeignete Zuschlagstoffe.

- 40 Die pulverförmigen Wirkstoffe sind weiterhin charakterisiert dadurch, dass sie aus feinen Partikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 100 nm bis 0,1 mm bestehen. Die Partikeldurchmesser folgen dabei einer Partikeldurchmesserverteilung, die eng oder breit sein kann. Auch bimodale Partikelgrößenverteilungen sind denkbar. Die Partikel selbst können irregulär oder sphärischer Form sein, wobei sphärische Partikelformen bevorzugt
45 sind. Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Wirkstoffe lassen sich

39

im erfindungsgemäßen Gerbverfahren bzw. Nachgerbverfahren unter besonders hygienischen Verhältnissen dosieren.

Die pulverförmigen Wirkstoffe werden beispielsweise wie folgt
5 hergestellt: Man geht aus von in Lösung, in Suspension oder Emulsion oder aber von isoliert vorliegenden oben beschriebenen Gerbmitteln. Besonders bevorzugt geht man von Reaktionslösungen aus, wie sie im oben beschriebenen Herstellungsverfahren anfallen.

10 Es hat sich bewährt, die Reaktionslösungen zunächst bis zu einem Restlösemittelgehalt von 50 Gew.-% oder weniger aufzukonzentrieren.

Anschließend versprüht man die anfallenden flüssigen, festen oder
15 öligen aufkonzentrierten Reaktionslösungen in einem Sprühtrockner, bevorzugt in einem Sprühturm. Sprühtrockner sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, VCH Weinheim, 1988, 7. Auflage, S. 638-740 und S. 765-766, sowie in der darin
20 zitierten Literatur.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Leder umfasst in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens die Verfahrensschritte A) und B).

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Leder mindestens die Verfahrensschritte A), B) und C).

30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Leder umfasst die Verfahrensschritte A) bis D).

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen
35 Verfahrens und seiner zuvor aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen erhält man, wenn in Verfahrensschritt A) mindestens der Schritt (a), d.h. die Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und 0 bis 1,5 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, unmittelbar vor dem oder im Äscher, enthalten ist.

40

Wie bereits weiter oben in den Ausführungen zu Verfahrensschritt A) dargelegt, kann man bei Zugabe von Polyelektrolyten gegenüber der herkömmlichen Arbeitsweise eine deutliche Einsparung an Kalk bewirken.

45

40

Im erfindungsgemäßen Verfahren und seinen bevorzugten Ausführungsformen wird daher im Rahmen einer besonders bevorzugten Variante in Schritt (a) des Verfahrensschritts A) kein Kalk (0 Gew.-% Kalk) verwendet (sinngemäß ist dann eine "Entkalkung" im 5 konventionellen Sinne nicht mehr nötig).

In Kombination mit der Verwendung von Verbindungen der Formel B.1 erhält man daher Prozessabwässer, welche verglichen mit herkömmlichen Abwässern einen deutlich reduzierten Gehalt an anorgani- 10 schen Salzen aufweisen. Weiter gibt es Hinweise darauf, dass zumindest ein Teil der Polyelektrolyte und der Verbindungen B.1 in das Leder eingebaut wird, was weiter zur Reduzierung der Wasserbelastung beiträgt. Darüberhinaus wird durch diesen Einbau auch die Struktur des Leders positiv beeinflusst.

15 Nach Abtrennung der Haare (bei haarerhaltendem Äscher) erfolgt die Ausfällung der Proteine in der Regel unter Zugabe von relativ starken Säuren, wie etwa Schwefelsäure oder Ameisensäure. Bei haarzerstörendem Äscher entfällt die Entfernung der Haare, der 20 Proteingehalt der Abwässer ist hierbei naturgemäß höher. Das sauer gestellte und von organischen Substanzen weitgehend befreite Prozessabwasser steht damit für andere Verfahrensschritte, aber auch zur Vor- und Hauptweiche frischer Rohhäute, welche zum Zwecke der Haltbarmachung in der Regel gesalzen angeliefert werden, zur Verfügung. Gegebenenfalls muss man, entsprechend der ge- 25 wünschten Verwendung, den pH-Wert noch anpassen.

Ein besonders vorteilhafter und im Rahmen der vorliegenden Erfindung beanspruchter Verfahrensablauf, auch im Hinblick auf die be- 30 reits genannten bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens, zeichnet sich dementsprechend dadurch aus, dass man das nach Kombination von Verfahrensschritt A) (a) und Verfahrensschritt B), d.h. nach dem Äschern, erhaltene und im Wesentlichen von den organischen Bestandteilen, insbesondere von Protei- 35 nen und gegebenenfalls Haaren, befreite Prozessabwasser zumindest teilweise in mindestens einem weiteren der Verfahrensschritte A) (b) bis A) (d), C) und D) zur Herstellung von Leder und/oder zur Vor- und Hauptweiche der frischen Rohhäute verwendet.

40 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mithin auch solche, im Wesentlichen von organischen Bestandteilen, insbesondere von Proteinen und gegebenenfalls Haaren, befreite Prozessabwässer, welche nach Kombination von Verfahrensschritt A) (a) und Verfahrensschritt B), d.h. nach dem Äschern, gemäß dem erfindungs- 45 gemäßen Verfahren zur Herstellung von Leder erhältlich sind.

41

Durch die zuvor beschriebene Vorgehensweise werden nicht nur Prozessabwässer, welche bei der konventionellen Wasserwerkstatt aufwändig entsorgt werden müssen, eingespart, sondern die sauer gestellten erfindungsgemäßen Prozessabwässer können in weiteren
5 Verfahrensschritten als verdünnte Säuren weiterverwendet werden.

Bevorzugt setzt man das erfindungsgemäße Prozessabwasser zumindest teilweise in Schritt (b) von Verfahrensschritt A) und/oder in Verfahrensschritt D) und/oder zur Vor- und Hauptweiche der
10 Rohhäute, besonders bevorzugt in Verfahrensschritt A) (b) und D) sowie zur Vor- und Hauptweiche der Rohhäute ein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Leder, welche gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren und seinen bevorzug-
15 ten Ausführungsformen hergestellt worden sind.

Die Erfindung wird durch die nachfolgend aufgeführten Arbeitsbeispiele erläutert.

20

25

30

35

40

45

Arbeitsbeispiele:

Die Werte in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Salzgewicht der Haut, wenn nicht anderes angegeben ist.

5

Allgemeine Arbeitsvorschriften:**1. Lederherstellung bei haarzerstörendem Äscher****10 1.1. Konventionelle Arbeitsweise V1****1.1.1. Weiche**

100 Gew.-% Salzgewicht einer Haut eines Süddeutschen Rindes wurde
15 zunächst bei 28°C mit 200 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Eusapon® W
(Detergenzformulierung auf Basis von Oxoalkoholalkoxylaten; BASF
Aktiengesellschaft) 120 Minuten in einem Fass bei leichter Bewe-
gung vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen (V1-1 "Flotte Stan-
dard-Vorweiche", 200 Gew.-%) und danach mit 100 Gew.-% Wasser,
20 0,2 Gew.-% Eusapon® W und 0,5 Gew.-% Soda bei gelegentlichem Be-
wegen 15 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde die Flotte abge-
lassen (V1-2 "Flotte Standard-Hauptweiche", 100 Gew.-%).

1.1.2. Äscher

25

Für das Vergleichsbeispiel V1 wurden 100 Gew.-% Salzgewicht Haut
in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbau-
ten nacheinander mit 80 Gew.-% Wasser und 1,0 Gew.-% Mollescal®
LS (Enthaarungsmittel auf Basis von Mercaptoethanol; BASF Aktien-
30 gesellschaft) beaufschlagt. Nach 30 Minuten gab man 0,8 Gew.-%
NaSH (70%ig) und 1 Gew.-% Kalk zu und beließ für weitere 30 Minu-
ten. Es folgten im Abstand von 30 Minuten je 0,75 Gew.-% Natrium-
sulfid (60%) und 0,75 Gew.-% Natriumsulfid zusammen mit 1,0
Gew.-% Kalk. Das Fass wurde weitere 30 Minuten bei 15 Umdrehun-
35 gen/Minute betrieben. Anschließend wurden weitere 70 Gew.-% Was-
ser, 1,0 Gew.-% Kalk und 0,04 Gew.-% Mollescal® AGN (polymeres
Äscherhilfsmittel; BASF Aktiengesellschaft) dosiert. Nach 15
Stunden bei 23 bis 27°C und Fassumdrehungen von jeweils 5 Minuten
pro Stunde mit 3 Umdrehungen/Minute wurden die Versuche beendet,
40 indem die Flotte abgelassen (Probe V1-3 "Flotte Standard-Äscher",
150 Gew.-%) und die Blöße einmal 15 Minuten mit 150 Gew.-% Wasser
gewaschen wurde (Probe V1-4 "Waschflotte Standard-Äscher", 150
Gew.-%).

45 Vor der Weiterverarbeitung wurden die Häute entfleischt und ge-
spalten (2,8 mm).

43

Die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Zeiten sind als zeitliche Abstände gegenüber der (den) zuvor erwähnten Produktzugebe(n) zu verstehen. Werden zu einem Zeitpunkt mehrere Produkte zugegeben, so ist nur für das im betreffenden Block der Tabelle zuletzt aufgeführte und zu diesem Zeitpunkt zugegebene Produkt eine Zeitangabe gemacht. Sofern Angaben zur Verdünnung eines Produkts gemacht werden, beziehen sich die Gew.-%-Angaben auf das unverdünnte Produkt. Die Verdünnung erfolgte in jedem Fall mit Wasser vor der Zugabe des Produkts. Die Angabe "1:3 verdünnt" bedeutet beispielsweise, dass 1 Gewichtsteil des (unverdünnten) Produkts mit 3 Gewichtsteilen Wasser verdünnt wurde.

1.1.3. Entkalkung

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn nicht anderes angegeben ist. Die Entkalkung wurde bei einer Temperatur von 25 bis 32°C durchgeführt:

Versuch	Gew.-%	Produkt	pH	Zeit [min]
V1	150	Wasser, 2x		20
		Flotte ablassen (V1-5/V1-6 "Waschflotte Entkalkung", 300 Gew.-%)		
	100	Wasser		
	0,2	Decaltal® ES-N (pH-regulierendes Entkalkungsmittel auf Basis organischer Ester; BASF Aktiengesellschaft)		
	0,2	Eusapon® S (1:3 verdünnt; Detergenzformulierung auf Basis von Oxoalkoholalkoxydaten; BASF Aktiengesellschaft)		
	0,2	Natriumbisulfit	8,6	20
		Flotte ablassen (V1-7 "Flotte Entkalkung", 100 Gew.-%)		
	50	Wasser		
	1,0	Decaltal® ES-N	8,0	45
	1,0	Basozym® CM (enzymatisches Beizmittel; BASF Aktiengesellschaft)		45
		Flotte ablassen (V1-8 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
	150	Wasser		10
		Flotte ablassen (V1-9 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

Die Penetration der Neutralisation über den Hautquerschnitt wurde mit Phenolphthalein als Indikator überprüft. Der hierzu notwendige Zeitbedarf wurde notiert.

1.1.4. Pickel und Gerbung

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-
gewicht der Haut, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht)
5 wenn nicht anderes angegeben ist.

Versuch	Gew.-%	Produkt	pH	Zeit [min]
10	V1	Wasser		
	40	Natriumchlorid (8°Be)		10
	6			
15		Lipoderm® Licker A1 (Fettungsmittel auf Basis nativer Öle; BASF Aktiengesellschaft; 1:3 verdünnt)		20
	1,0			
	0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)		30
20		Schwefelsäure (98%ig)	3,0	90
	0,8			
	2,5	Relugan® GTP (modifizierter Glutaraldehyd; BASF Aktiengesellschaft; 1:3 verdünnt)	3,0	90
25		Basyntan® SW flüssig (Gerbstoff auf Sulfonbasis; BASF Aktiengesellschaft; 1:2 verdünnt)		
	3,0			
	2,0	Tamol® NA (pH-regulierendes Gerbereihilfsmittel; BASF Aktiengesellschaft)		
	0,2	Natriumformiat	3,9	900
	0,2	Natriumformiat		
	0,2	Natriumbicarbonat	4,0	90
	0,2	Cortymol® FUN (Fungizid; BASF Aktiengesellschaft; 1:3 verdünnt)		30
		Flotte ablassen (V1-10 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)		

1.2. Erfindungsgemäße Arbeitsweisen E1 bis E5

30

1.2.1. Weiche

100 Gew.-% Salzgewicht einer Haut eines Süddeutschen Rindes wurde
zunächst bei 28°C mit 200 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% eines ver-
35 zweigten C₁₀-Alkoholalkoxylats mit 2 Propylenoxid- und 6 Ethyleno-
xideinheiten ("Tensid 12"; Tensid gemäß Versuch 12 in Tabelle 2
der älteren deutschen Patentanmeldung 101 34 441.4) 120 Minuten
in einem Fass bei leichter Bewegung vorgeweicht. Die Flotte wurde
abgelassen (EX-1 "Flotte Vorweiche", 200 Gew.-%; X = 1, 2, 3, 4
40 bzw. 5) und danach mit 100 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Tensid 12
und 0,5 Gew.-% Soda bei gelegentlichem Bewegen 15 Stunden einge-
weicht. Anschließend wurde die Flotte abgelassen (EX-2 "Flotte
Hauptweiche", 100 Gew.-%; X = 1, 2, 3, 4 bzw. 5).

45

1.2.2. Äscher

Für die erfindungsgemäßen Arbeitsweisen E1 bis E5 wurden 100 Gew.-% Salzgewicht Haut in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten nacheinander mit 50 Gew.-% Wasser und wie folgt beaufschlagt:

	Versuch	Gew.-%	Produkt	pH	Zeit [min]
10	E1	2,5	PE 11 (Polyethylenimin; <u>P</u> oly <u>e</u> lektrolyt gemäß Beispiel 11 in Tabelle 1 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 11 670.9)	10,5	
		1,5	DTT (100%; racemisches <u>D</u> ithiothreitol; Biosynth Aktiengesellschaft)	9,7	60
15	"	1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	10,7	30
		1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	12,4	60
		50	Wasser	12,4	900
20			Flotte ablassen (E1-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E1-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		

	Versuch	Gew.-%	Produkt	pH	Zeit [min]
25	E2	1,0	Wasserglas (50%ige wässrige Lösung)	9,7	60
		1,5	DTT (100%)	9,7	60
		1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	10,7	30
30		1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	12,4	60
		50	Wasser	12,4	900
			Flotte ablassen (E2-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
35		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E2-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		

46

	Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
5	E3	1,0	PE 8 (Acrylsäure(AS)-Maleinsäureanhydrid(MSA)-Copolymerisat, Molverhältnis AS:MSA = 8:2; Polyelektrolyt gemäß Beispiel 8 in Tabelle 1 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 11 670.9)		60
		0,75 0,5 1,5	DTT (100%) Harnstoff Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	10,7	60 30
10		1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	12,4	60
		50	Wasser	12,4	900
15			Flotte ablassen (E3-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E3-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		
20					
25	E4	0,5	Mollescal® MF (Enthaarungsmittel auf Basis von Thioglykolsäure; BASF Aktiengesellschaft)		
		0,5	PE 14 (Stärke, kationisiert; Polyelektrolyt gemäß Beispiel 14 in Tabelle 1 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 11 670.9)		
30		1,0	DTT (100%)		60
		2,0	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	12,1	30
35		0,4	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)		60
		50	Wasser	12,4	900
			Flotte ablassen (E4-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E4-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		

40

45

47

	Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
5	E5	1,0	Basozym® L10 (enzymatisches Beizhilfsmittel; BASF Aktiengesellschaft)		
		1,5	DTT (100%)		60
		2,0	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)		30
		0,4	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)		60
		50	Wasser	12,4	900
10			Flotte ablassen (E5-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E5-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		

15 Vor der Weiterverarbeitung wurden die Häute entfleischt und gespalten (2,8 mm).

1.2.3. Entkalkung

20 Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn nicht anderes angegeben ist. Die Entkalkung wurde bei einer Temperatur von 25 bis 32°C durchgeführt:

	Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
25	E1	50	Wasser		20
		0,2	Decaltal® ES-N		
		0,2	Tensid 12 (1:3 verdünnt)	8,6	20
30			Flotte ablassen (E1-5 "Flotte Entkalkung", 50 Gew.-%)		
		50	Wasser		
		1,0	Decaltal® ES-N	8,0	45
35		1,0	Basozym® CM		45
			Flotte ablassen (E1-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E1-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

40

45

48

	Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
5	E2	50	Wasser		20
		0,2 0,2	Decaltal® ES-N Tensid 11 (Tensid gemäß Versuch 11 in Tabelle 2 der älteren deutschen Pa- tentanmeldung 101 34 441.4; 1:3 ver- dünnt)	8,6	20
			Flotte ablassen (E2-5 "Flotte Entkäl- kung", 50 Gew.-%)		
10		50	Wasser		
		1,0	Decaltal® ES-N	8,0	45
		1,0	Basozym® CM		45
15			Flotte ablassen (E2-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E2-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

	Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
20	E3	50	Wasser		20
		0,2 0,2	Decaltal® ES-N Tensid 20 (Tensid gemäß Versuch 20 in Tabelle 2 der älteren deutschen Pa- tentanmeldung 101 34 441.4; 1:3 ver- dünnt)	8,6	20
			Flotte ablassen (E3-5 "Flotte Entkäl- kung", 50 Gew.-%)		
25		50	Wasser		
		1,0	Decaltal® ES-N	8,0	45
		1,0	Basozym® CM		45
30			Flotte ablassen (E3-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E3-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

35

40

45

49

	Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
5	E4	50	Wasser		20
		0,2	Decaltal® ES-N		
		0,2	Tensid 12 (1:3 verdünnt)	8,6	20
			Flotte ablassen (E4-5 "Flotte Entkälkung", 50 Gew.-%)		
		50	Wasser		
10		1,0	Decaltal® ES-N	8,0	45
		1,0	Basozym® CM		45
			Flotte ablassen (E4-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
			Flotte ablassen (E4-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		
15	Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
	E5	50	Wasser		20
		0,2	Decaltal® ES-N		
		0,2	Tensid 12 (1:3 verdünnt)	8,6	20
			Flotte ablassen (E5-5 "Flotte Entkälkung", 50 Gew.-%)		
20		50	Wasser		
		1,0	Decaltal® ES-N	8,0	45
		1,0	Basozym® CM		45
			Flotte ablassen (E5-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
		150	Wasser		10
25			Flotte ablassen (E5-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

- 30 Die Penetration der Neutralisation über den Hautquerschnitt wurde mit Phenolphthalein als Indikator überprüft. Der hierzu notwendige Zeitbedarf wurde notiert.

1.2.4. Pickel und Gerbung

- 35 Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn nicht anderes angegeben ist.

40

45

50

Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
5	E1	40 0,5 1,0	Wasser PE 11 Lipoderm® LickerA1 (1:3 verdünnt)	10 20
		0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)	30
		0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9 90
		1,8	GS 1 (Gerbstoff gemäß Beispiel 1.1 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 31 293.1)	3,4 90
10		3,0 2,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt) Tamol® NA	4,2 900
		1,0 0,2	Natriumformiat Natriumbicarbonat	4,0 90
		0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)	30
	15		Flotte ablassen (E1-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)	

Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
20	E2	40 1,0 1,0	Wasser Wasserglas (50%ige wässrige Lösung) Lipoderm® LickerA1 (1:3 verdünnt)	10 20
		0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)	30
		0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9 90
		1,8	GS 4 (Gerbstoff gemäß Beispiel 1.4 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 31 293.1)	3,4 90
25		3,0 2,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt) Tamol® NA	4,2 900
		1,0 0,2	Natriumformiat Natriumbicarbonat	4,0 90
		0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)	30
	30		Flotte ablassen (E2-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)	

Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
35	E3	40 2,5 1,0	Wasser PE 8 Lipoderm® LickerA1 (1:3 verdünnt)	10 20
		0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)	30
		0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9 90
		1,8	GS 3 (Gerbstoff gemäß Beispiel 1.3 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 31 293.1)	3,4 90
40		3,0 2,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt) Tamol® NA	4,2 900
		1,0 0,2	Natriumformiat Natriumbicarbonat	4,0 90
		0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)	30
	45		Flotte ablassen (E1-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)	

51

	Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
5	E4	40 2,0	Wasser PE 4 (Polyacrylat-Na-Salz; Polyelektrolyt gemäß Beispiel 4 in Tabelle 1 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 11 670.9)		10
		1,0	Lipoderm® Licker A1 (1:3 verdünnt)		20
		0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)		30
		0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9	90
		1,8	GS 2 (Gerbstoff gemäß Beispiel 1.2 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 31 293.1)	3,4	90
10		3,0 2,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt) Tamol® NA	4,2	900
		1,0 0,2	Natriumformiat Natriumbicarbonat	4,0	90
		0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)		30
			Flotte ablassen (E1-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)		
20	E5	40 2,0	Wasser PE 7 (Polymethacrylsäure; Polyelektrolyt gemäß Beispiel 7 in Tabelle 1 der älteren deutschen Patentanmeldung 102 11 670.9)		10
		1,0	Lipoderm® Licker® A1 (1:3 verdünnt)		20
		0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)		30
		0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9	90
		1,8	GS 1	3,4	90
25		3,0 2,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt) Tamol® NA	4,2	900
		1,0 0,2	Natriumformiat Natriumbicarbonat	4,0	90
		0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)		30
			Flotte ablassen (E1-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)		
30					
35					

1.3. Erfindungsgemäße Arbeitsweisen E6 und E7 unter Aufarbeitung und Recycling der Flotten

1.3.1. Weiche

100 Gew.-% Salzgewicht einer Haut eines Süddeutschen Rindes wurde zunächst bei 28°C mit 200 Gew.-% wässriger, aufgereinigter Flotte (EX-C; X = 1, 2, 3, 4 bzw. 5) und 0,1 Gew.-% Tensid 12 120 Minuten in einem Fass bei leichter Bewegung vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen (EX-1 "Flotte Vorweiche", 200 Gew.-%) und danach mit weiteren 100 Gew.-% wässriger, aufgereinigter Flotte (EX-C), 0,1 Gew.-% Tensid 12 und 0,5 Gew.-% Soda bei gelegentlichem Bewe-

52

gen 15 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde die Flotte abgelassen (EX-2 "Flotte Hauptweiche", 100 Gew.-%).

1.3.2. Äscher

5

Für die erfindungsgemäßen Beispiele E6 bis E7 wurden 100 Gew.-% Salzgewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten nacheinander mit 50 Gew.-% Wasser und wie folgt beaufschlagt:

10

Versuch	Gew.-%	Produkt	pH	Zeit [min]
E6 (vgl. E1)	2,5	PE 11	10,5	
15	1,5	DTT (100%)	9,7	60
	1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	10,7	30
	1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	12,4	60
20	50	Wasser	12,4	900
		Flotte ablassen (E6-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
	150	Wasser		10
		Flotte ablassen (E6-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		

25

Versuch	Gew.-%	Produkt	pH	Zeit [min]
E7 (vgl. E2)	1,0	Wasserglas (50%ige wässrige Lösung)	9,7	60
30	1,5	DTT (100%)	9,7	60
	1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	10,7	30
	1,5	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)	12,4	60
	50	Wasser	12,4	900
35		Flotte ablassen (E7-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
	150	Wasser		10
		Flotte ablassen (E7-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		

40

Vor der Weiterverarbeitung wurden die Häute entfleischt und gespalten (2,8 mm).

45

Die Flotten EX-3 und EX-4 (X = 6 bzw. 7) wurden vereinigt (250%) und mit konzentrierter Schwefelsäure (techn., 98%) auf pH 4,5 eingestellt. Der ausgefällte Protein-Niederschlag wurde mit einer Kammerfilterpresse abgetrennt. Die Daten der vereinigten und gereinigten Flotten EX-3 und EX-4 sind nachfolgend unter Punkt 1.8

53

"Zusammenfassung der Ergebnisse mit haarzerstörendem Äscher" aufgeführt (Flotte EX-A, 250%; X = 6 bzw. 7).

1.3.3. Entkalkung

5

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn nicht anderes angegeben ist. Die Entkalkung wurde bei einer Temperatur von 25 bis 32°C durchgeführt:

10

Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
E6 (vgl. E1)	50	wässrige, aufgereinigte Flotte (EX-A)		20
15	0,2 0,1	Decaltal® ES-N Tensid 12 (1:3 verdünnt)	8,6	20
		Flotte ablassen (E6-5 "Flotte Entkalkung", 50 Gew.-%)		
20	50 1,0	Wasser Decaltal® ES-N	8,0	45
	1,0	Basozym® CM		45
		Flotte ablassen (E6-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
	150	Wasser		10
25		Flotte ablassen (E6-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
E7 (vgl. E2)	50	wässrige, aufgereinigte Flotte (EX-A)		20
30	0,2 0,1	Decaltal® ES-N Tensid 11 (1:3 verdünnt)	8,6	20
		Flotte ablassen (E7-5 "Flotte Entkalkung", 50 Gew.-%)		
35	50 1,0	Wasser Decaltal® ES-N	8,0	45
	1,0	Basozym® CM		45
		Flotte ablassen (E7-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
	150	Wasser		10
40		Flotte ablassen (E7-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

Die Penetration der Neutralisation über den Hautquerschnitt wurde mit Phenolphthalein als Indikator überprüft. Der hierzu notwendige Zeitbedarf wurde notiert.

45

54

Die vereinigten Flotten EX-5, EX-6 und EX-7 ergeben Flotte EX-B (250%, pH 8; X = 1, 2, 3, 4 bzw. 5)

1.3.4. Pickel und Gerbung

5

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn nicht anderes angegeben ist.

10	Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
	E6 (vgl. E1)	40	wässrige, aufgereinigte Flotte (EX-A)		
		0,5	PE 11		10
15		1,0	Lipoderm® Licker A1 (1:3 verdünnt)		20
		0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)		30
		0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9	90
		1,8	GS 1	3,4	90
20		3,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt)		
		2,0	Tamol® NA	4,2	900
		1,0	Natriumformiat		
		0,2	Natriumbicarbonat	4,0	90
		0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)		30
			Flotte ablassen (E6-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)		
25	Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
	E7 (vgl. E2)	40	wässrige, aufgereinigte Flotte (EX-A)		
		1,0	Wasserglas (50%ige wässrige Lösung)		10
30		1,0	Lipoderm® Licker A1 (1:3 verdünnt)		20
		0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)		30
		0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9	90
		1,8	GS 4	3,4	90
35		3,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt)		
		2,0	Tamol® NA	4,2	900
		1,0	Natriumformiat		
		0,2	Natriumbicarbonat	4,0	90
		0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)		30
40			Flotte ablassen (E7-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)		

Der Rest der Flotte EX-A (182% bezogen auf Salzgewicht, pH 4,5) und 118% der Flotte EX-B (bezogen auf Salzgewicht, pH 8) wurden zur Flotte EX-C vereinigt (300% bezogen auf Salzgewicht, pH 6,5).

45

55

EX-8 (30% bezogen auf Salzgewicht, pH 4,5) und 71% der Flotte
EX-B (bezogen auf Salzgewicht, pH 8) wurden entsorgt.

1.4. **Beurteilung der konventionellen Arbeitsweise V1 und der
5 erfindungsgemäßen Arbeitsweisen E1 bis E7 nach dem Äscher
und der entsprechenden Restflotten**

Die gemäß erfindungsgemäßer Arbeitsweise erhaltenen Blößen sind
solchen gemäß konventioneller Arbeitsweise erhaltenen hinsicht-
10 lich Schwellung ebenbürtig, zeichnen sich aber durch einen glat-
teren und flacheren Narben aus, insbesondere diejenigen nach E4
bis E7 erhaltenen Blößen. Die Epidermis und die Haare mit Haar-
wurzel sind vollständig entfernt.

15 Die Restflotten der erfindungsgemäßen Arbeitsweisen lassen sich
ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit organischen oder
vorzugsweise anorganischen Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, auf pH
4,5 ansäuern und die ausgefällten Proteine problemlos durch Fil-
tration abtrennen. Die so aufbereiteten Restflotten sind in der
20 Regel klar.

1.5. **Weiterverarbeitung des Vergleichsbeispiels V1 und der er-
findungsgemäßen Beispiele E1 bis E7 in der Nachgerbung**

25 Es wurde im Falle des Vergleichsbeispiels V1 und des erfindungs-
gemäßen Beispiels E1 gemäß den Angaben in der nachfolgend gezeig-
ten Tabelle verfahren. Die Weiterverarbeitung der erfindungsgemä-
ßen Beispiele E2 bis E7 erfolgte in analoger Weise.

30 Lipoderm® Licker LA (natives Fettungsmittel auf Lecithinbasis),
Lipoderm® Licker FP (Polymerfettungsmittel), Lipoderm® Oil SK
(sulfochloriertes Paraffinöl), Relugan® RV (Polymergerbstoff), Ba-
syntan® DLX-N (synthetischer Gerbstoff auf Sulfonbasis) und Luga-
nil® Olivbraun N (Lederfarbstoff) sind kommerzielle Produkte der
35 BASF Aktiengesellschaft; Tara-Granofin® TA (natürlicher Gerbstoff)
ist ein kommerzielles Produkt der Clariant AG. Die Bezugsquellen
der übrigen kommerziellen Produkte sind bereits andernorts
aufgeführt worden.

40

45

	Gew.-%	Produkt	Temp (°C)	pH		Zeit [min]
				E1	V1	
5	150	Wasser	30			10
	4,0	Basyntan® SW				30
	1,5	Tamol® NA				
	0,3	Natriumbicarbonat		5,4	5,0	20
	1,5	Lipoderm® Licker A1				
10	1,0	Lipoderm® Licker LA	60	5,4	5,0	30
		Flotte ablassen (V1-11 "Flotte Neutralisation"; EX-9 "Flotte Neutralisation")				
	150	Wasser	30			10
15		Flotte ablassen (V1-12 "Waschflotte Neutralisation"; EX-10 "Waschflotte Neutralisation")				
	70	Wasser				
	3,0	Relugan® RV	30			15
	10,0	Basyntan® SW				
	8,0	Tara-Granofin® TA				
20	4,0	Basyntan® DLX-N		5,0	4,8	30
	2,0	Tamol® NA				
	0,5	Natriumbicarbonat		5,4	5,1	10
	2,0	Luganil® Olivbraun N		durchgefärbt		120
	0,5	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)				15
25		Flotte ablassen (V1-13 "Flotte Nachgerbung"; EX-11 "Flotte Nachgerbung")				
	200	Wasser				
	3,0	Lipoderm® Licker FP (1:3 verdünnt)	60			15
30	6,0	Lipoderm® Licker A1				
	2,0	Lipoderm® Licker LA				
	2,0	Lipoderm® Oil SK (gemischt und 1:7 verdünnt)	60			60
35	0,1	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)				15
	0,1	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)				20
	0,05	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)		3,1	3,1	15
		Flotte ablassen (V1-14 "Flotte Fettung"; EX-12 "Flotte Fettung")				
40	200	Wasser	50			20
		Flotte ablassen (V1-15 "Waschflotte Fettung"; EX-13 "Waschflotte Fettung")				
	200	Wasser				
45	0,3	Cortymol® FUN	25			15

57

Die so erhaltenen Leder wurden nach konventionellen Verfahren abgewelkt und gefalzt. Die Falzstärke der Leder betrug 2,0-2,2 mm (Falzgewicht entspricht 25% Salzgewicht).

- 5 Die erhaltenen Leder wurden in üblicher Weise aufgearbeitet und anschließend ihre physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften geprüft.

1.6. Beurteilung der gemäß konventioneller Arbeitsweise V1 und
 10 erfindungsgemäßer Arbeitsweise E1 bis E7 erhaltenen
 Crustleder

- Die erfindungsgemäß hergestellten Crustleder unterscheiden sich, bis auf den glatteren und feineren Narben der Arbeitsweisen E4
 15 bis E7, nicht in ihren haptischen und optischen Eigenschaften vom konventionellen Crustleder. Man erhält Leder mit sehr guter Färbung, guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig sehr guter Fülle und exzellenter Weichheit mit elegantem Griff.

20	Arbeitsweise	Qualität der Haar-, Epidermis- und Hautpigmententfernung*	Narbenfestigkeit* Wet white-Leder	Stichausreißkraft nach DIN 53331 [N]
	V1	2	2	140
25	E1	2	2	176
	E2	1,5	2	173
	E3	1	2	178
	E4	1	1	185
	E5	1	1	190
30	E6	2	1	188
	E7	1,5	2	178

*Bewertung wie Schulnoten

35

40

45

1.7. Analytik der Flotten

Alle Flottenangaben beziehen sich auf das Salzgewicht (CSB: chemischer Sauerstoffbedarf):

5

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm]*	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
10	V1-1	Flotte Standard-Vorweiche		1,3	8200	200
	V1-2	Flotte Standard-Hauptweiche	9,5	2,0	11300	100
	V1-3	Flotte Standard-Äscher	12,3	1000 (430)	48500	150
	V1-4	Waschflotte Standard-Äscher	12,3	310	8900	150
15	V1-5	Waschflotte Entkalkung	12,0	57	4500	113
	V1-6	Waschflotte Entkalkung	11,9	105	2500	113
	V1-7	Flotte Entkalkung	8,6	73	1600	75
	V1-8	Flotte Beize	8,0	-	16500	38
	V1-9	Waschflotte Beize	8,0	-	2400	113
	V1-10	Flotte Gerbung	4,0	-	14700	30
20		Gesamt bis Gerbung			12600	1080
25	V1-11	Flotte Neutralisation	5,0	-	18000	38
	V1-12	Waschflotte Neutralisation	5,1	-	7150	38
	V1-13	Flotte Nachgerbung	3,1	-	41500	18
	V1-14	Flotte Fettung	3,1	-	17000	50
	V1-15	Waschenflotte Fettung	3,1	-	5500	50
		Gesamt bis Crust			12900	1273

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm]*	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
30	E1-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,5	8200	200
	E1-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,5	11300	100
	E1-3	Flotte Äscher	12,4	74 (6)	72750	100
	E1-4	Waschflotte Äscher	12,4	36	15900	150
35	E1-5	Flotte Entkalkung	8,5	9	1600	38
	E1-6	Flotte Beize	8,0	-	16500	38
	E1-7	Waschflotte Beize	8,0	-	2400	113
	E1-8	Flotte Gerbung	4,0	-	14700	30
		Gesamt bis Gerbung			18000	768
40	E1-9	Flotte Neutralisation	5,4	-	15000	38
	E1-10	Waschflotte Neutralisation	5,4	-	6300	38
	E1-11	Flotte Nachgerbung	3,1	-	37500	18
	E1-12	Flotte Fettung	3,1	-	10550	50
	E1-13	Waschenflotte Fettung	3,1	-	3950	50
		Gesamt bis Crust			16700	960

45

59

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm] *	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
5	E2-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,0	8500	200
	E2-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,0	10900	100
	E2-3	Flotte Äscher	12,4	70 (4)	71500	100
	E2-4	Waschflotte Äscher	12,4	33	16300	150
	E2-5	Flotte Entkalkung	8,5	7	1800	38
	E2-6	Flotte Beize	8,0	-	15600	38
	E2-7	Waschflotte Beize	7,9	-	2200	113
	E2-8	Flotte Gerbung	4,0	-	15200	30
10		Gesamt bis Gerbung			17900	768
15	E2-9	Flotte Neutralisation	5,5	-	14800	38
	E2-10	Waschflotte Neutralisation	5,5	-	5900	38
	E2-11	Flotte Nachgerbung	3,0	-	36900	18
	E2-12	Flotte Fettung	3,0	-	9900	50
	E2-13	Waschenflotte Fettung	3,0	-	4500	50
		Gesamt bis Crust			16500	960

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm] *	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
20	E3-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,5	8000	200
	E3-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,5	12000	100
	E3-3	Flotte Äscher	12,4	65 (5)	73000	100
	E3-4	Waschflotte Äscher	12,4	37	15200	150
	E3-5	Flotte Entkalkung	8,5	8	1700	38
	E3-6	Flotte Beize	8,1	-	15900	38
	E3-7	Waschflotte Beize	8,1	-	2300	113
	E3-8	Flotte Gerbung	4,1	-	14200	30
		Gesamt bis Gerbung			17900	768
30	E3-9	Flotte Neutralisation	5,4	-	15600	38
	E3-10	Waschflotte Neutralisation	5,4	-	6500	38
	E3-11	Flotte Nachgerbung	3,0	-	35500	18
	E3-12	Flotte Fettung	3,0	-	11100	50
	E3-13	Waschenflotte Fettung	3,1	-	3700	50
		Gesamt bis Crust			16600	960

35

40

45

60

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm] *	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
5	E4-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,5	8100	200
	E4-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,5	11500	100
	E4-3	Flotte Äscher	12,4	72 (6)	72500	100
	E4-4	Waschflotte Äscher	12,4	35	16100	150
	E4-5	Flotte Entkalkung	8,5	9	1750	38
	E4-6	Flotte Beize	7,9	-	16300	38
	E4-7	Waschflotte Beize	8,0	-	2600	113
	E4-8	Flotte Gerbung	4,0	-	14100	30
10		Gesamt bis Gerbung			18000	768
15	E4-9	Flotte Neutralisation	5,3	-	14800	38
	E4-10	Waschflotte Neutralisation	5,3	-	6200	38
	E4-11	Flotte Nachgerbung	3,1	-	38000	18
	E4-12	Flotte Fettung	3,1	-	10900	50
	E4-13	Waschenflotte Fettung	3,1	-	4000	50
		Gesamt bis Crust			16700	960

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm] *	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
20	E5-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,5	8700	200
	E5-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,5	11000	100
	E5-3	Flotte Äscher	12,4	77 (6)	73000	100
	E5-4	Waschflotte Äscher	12,4	36	17000	150
	E5-5	Flotte Entkalkung	8,5	9	1500	38
	E5-6	Flotte Beize	8,2	-	15200	38
	E5-7	Waschflotte Beize	8,2	-	2500	113
	E5-8	Flotte Gerbung	4,0	-	14200	30
		Gesamt bis Gerbung			18300	768
30	E5-9	Flotte Neutralisation	5,5	-	15100	38
	E5-10	Waschflotte Neutralisation	5,5	-	6150	38
	E5-11	Flotte Nachgerbung	3,1	-	37500	18
	E5-12	Flotte Fettung	3,1	-	10700	50
	E5-13	Waschenflotte Fettung	3,1	-	4100	50
		Gesamt bis Crust			16900	960

35

40

45

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm]*	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
5	E6-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,5	19400	200
	E6-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,5	22500	100
	E6-3	Flotte Äscher	12,4	74 (6)	72750	100
	E6-4	Waschflotte Äscher	12,4	36	15900	150
	E6-5	Flotte Entkalkung	8,5	9	14300	38
10	E6-6	Flotte Beize	8,0	-	16500	38
	E6-7	Waschflotte Beize	7,9	-	2400	113
	E6-8	Flotte Gerbung	4,0	-	27400	30
		Gesamt bis Gerbung			18300	401
	E6-9	Flotte Neutralisation	5,5	-	15000	38
15	E6-10	Waschflotte Neutralisation	5,4	-	6300	38
	E6-11	Flotte Nachgerbung	3,0	-	37500	18
	E6-12	Flotte Fettung	3,1	-	10550	50
	E6-13	Waschenflotte Fettung	3,1	-	3950	50
		Gesamt bis Crust			14200	593

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm]*	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
20	E7-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,0	16000	200
	E7-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,0	19100	100
	E7-3	Flotte Äscher	12,4	63 (5)	72750	100
	E7-4	Waschflotte Äscher	12,4	30	15900	150
	E7-5	Flotte Entkalkung	8,5	5	8100	50
25	E7-6	Flotte Beize	8,0	-	16500	50
	E7-7	Waschflotte Beize	8,0	-	2400	150
	E7-8	Flotte Gerbung	4,0	-	21200	30
		Gesamt bis Gerbung			14500	401
	E7-9	Flotte Neutralisation	5,4	-	15000	38
30	E7-10	Waschflotte Neutralisation	5,4	-	6300	38
	E7-11	Flotte Nachgerbung	2,9	-	37500	18
	E7-12	Flotte Fettung	2,9	-	10550	50
	E7-13	Waschenflotte Fettung	2,9	-	3950	50
		Gesamt bis Crust			10800	593

35 * Die Sulfidbestimmung erfolgte als Schwefelwasserstoff nach An-
 säuern der Probe mit konzentrierter Salzsäure, Erhitzen auf 90°C
 und Ausstrippen. In Klammern angegebene Werte beziehen sich auf
 Sulfidbestimmungen durch kaltes Ausstrippen von Schwefelwasser-
 40 stoff mit Pufferlösungen bei pH 4. Durch letztere Bestimmungs-
 weise wird nur frei vorliegendes Sulfid als Schwefelwasserstoff
 detektiert.

62

1.8. Zusammenfassung der Ergebnisse mit haarzerstörendem Äscher

Vergleich für 1000 kg Salzgewicht Einarbeitung:

5	Versuch	Wasserverbrauch bis Gerbung [m³]	Wasserverbrauch bis Gerbung [rel. %]	CSB [mg O₂/l]	CSB_{gesamt} [kg O₂/kg]	CSB [rel. %]
10	V1	10,80	100	12600	136,2	100
	E1	7,68	71	18000	138,2	101
	E2	7,68	71	17900	137,4	101
	E3	7,68	71	17900	137,3	101
	E4	7,68	71	18000	138,3	102
	E5	7,68	71	18300	140,2	103
15	E6	4,01	37	18300	73,2	54
	E7	4,01	37	14500	58,0	43

20	Versuch	Wasserverbrauch bis Crust [m³]	Wasserverbrauch bis Crust [rel. %]	CSB [mg O₂/l]	CSB_{gesamt} [kg O₂/kg]	CSB [rel. %]
	V1	12,73	100	12900	164,1	100
	E1	9,60	75	16700	160,0	97
	E2	9,60	75	16500	158,8	97
	E3	9,60	75	16600	159,2	97
	E4	9,60	75	16700	160,3	98
25	E5	9,60	75	16900	162,2	99
	E6	5,93	47	14200	84,2	51
	E7	5,93	47	10800	64,0	39

Proteinpräzipitat aus E6 und E7:

30

E6: Ausbeute: 100 kg, Trockensubstanz: 30%, CSB [mg O₂/kg]:
64800, Aschegehalt: 1,0 %;

E7: Ausbeute: 125 kg, Trockensubstanz: 30%, CSB [mg O₂/kg]:
80300, Aschegehalt: 1,4 %;

35

Aufgearbeitete und wiederverwendete Flotten aus E6 und E7:

40	Flotte	Prozess	pH	TS [%]	Asche [%]	CSB [mg O₂/l]	Flotte [%]
	E6-A	E6-3 + E6-4 (Vor Fällung)	12,5	7,8	0,8	38600	250
	E6-A	E6-3 + E6-4 (Nach Fällung)	4,5	5,7	2,6	12700	250
	E6-B	E6-5 + E6-6 + E6-7	8	1,7	0,5	7600	189
45	E6-C	E6-A (182%) + E6-B (118%)	6,5	4,1	1,2	10700	300
	E6-D	E6-1 + E6-2 + E6-B (71%) + E6-8	6,5	-	-	18300	401

	Flotte	Prozess	pH	TS [%]	Asche [%]	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte [%]
5	E7-A	E7-3 + E7-4 (Vor Fällung)	12,5	7,8	0,8	38600	250
	E7-A	E7-3 + E7-4 (Nach Fällung)	4,5	5,7	2,6	6500	250
	E7-B	E7-5 + E7-6 + E7-7	8	1,7	0,5	6400	189
	E7-C	E7-A (182%) + E7-B (118%)	6,5	4,1	1,2	6500	300
	E7-D	E7-1 + E7-2 + E7-B (71%) + E7-8	6,5	-	-	14500	401
10							

2. Lederherstellung bei haarerhaltendem Äscher

2.1. Konventionelle Arbeitsweise V2

15

2.1.1. Weiche

100 Gew.-% Salzgewicht einer Haut eines Süddeutschen Rindes wurde zunächst bei 28°C mit 200 Gew.-% Wasser und 0,2 Gew.-% Eusapon® W
 20 120 Minuten in einem Fass bei leichter Bewegung vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen (V2-1 "Flotte Standard-Vorweiche", 200 Gew.-%) und danach mit 100 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Eusapon® W und 0,5 Gew.-% Soda bei gelegentlichem Bewegen 15 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde die Flotte abgelassen (V2-2 "Flotte
 25 Standard-Hauptweiche", 100 Gew.-%).

2.1.2. Äscher

Für das Vergleichsbeispiel V2 wurden 100 Gew.-% Salzgewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten
 30 nacheinander mit 60 Gew.-% Wasser und jeweils nach 60 Minuten 1,2 Gew.-% Mollescal MF, 0,8 Gew.-% Kalk und 1 Gew.-% Natriumsulfid (60%) beaufschlagt. Anschließend erfolgte der Beginn der Filtration mit einer Dauer von 120 Minuten. Es folgten im Abstand von
 35 60 Minuten Zugaben von 1,6 Gew.-% Kalk und 40 Gew.-% Wasser. Nach 15 Stunden bei 23 bis 27°C und Fassumdrehungen von jeweils 5 Minuten pro Stunde mit 3 Umdrehungen/Minute wurden die Versuche beendet, indem die Flotte abgelassen (Probe V2-3 "Flotte Standard-Äscher", 100 Gew.-%) und die Blöße einmal 15 Minuten mit 150
 40 Gew.-% Wasser gewaschen wurde (Probe V2-4 "Waschflotte Standard-Äscher", 150 Gew.-%).

Vor der Weiterverarbeitung wurden die Häute entfleischt und gespalten (2,8 mm).

45

2.1.3. Entkalkung

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-
gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn
5 nicht anderes angegeben ist. Die Entkalkung wurde bei einer Tem-
peratur von 25 bis 32°C durchgeführt:

Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
10	V2	150	Wasser, 2x	20
		Flotte ablassen (V2-5/V2-6 "Waschflotte Entkalkung", 300 Gew.-%)		
15		100 0,2 0,2 0,2	Wasser Decaltal® ES-N Eusapon® S (1:3 verdünnt) Natriumbisulfit	8,6 20
		Flotte ablassen (V2-7 "Flotte Entkäl- kung", 100 Gew.-%)		
20		50 1,0	Wasser Decaltal® ES-N	8,0 45
		1,0	Basozym® CM	45
		Flotte ablassen (V2-8 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
		150	Wasser	10
25		Flotte ablassen (V2-9 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

Die Penetration der Neutralisation über den Hautquerschnitt wurde
mit Phenolphthalein als Indikator überprüft. Der hierzu notwen-
dige Zeitbedarf wurde notiert.

30 2.1.4. Pickel und Gerbung

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-
gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn
35 nicht anderes angegeben ist.

40

45

65

Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
V2	40	Wasser		
	6	Natriumchlorid (8°Be)		10
5	1,0	Lipoderm Licker® A1 (1:3 verdünnt)		20
	0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)		30
	0,8	Schwefelsäure (98%ig)	3,0	90
	2,5	Relugan® GTP (1:3 verdünnt)	3,0	90
	3,0	Basyntan® SW flüssig (1:2 verdünnt)		
10	2,0	Tamol® NA		
	0,2	Natriumformiat	3,9	900
	0,2	Natriumformiat		
	0,2	Natriumbicarbonat	4,0	90
	0,2	Cortymol® FUN (1:3 verdünnt)		30
15		Flotte ablassen (V2-10 "Flotte Ger- bung", 40 Gew.-%)		

2.2. Erfindungsgemäße Arbeitsweise E8 unter Aufarbeitung und Recycling der Flotten

2.2.1. Weiche

20

100 Gew.-% Salzgewicht einer Haut eines Süddeutschen Rindes wurde zunächst bei 28°C mit 200 Gew.-% wässriger, aufgereinigter Flotte (EX-C) und 0,1 Gew.-% Tensid 12 120 Minuten in einem Fass bei leichter Bewegung vorgeweicht. Die Flotte wurde abgelassen

25 (E8-1 "Flotte Vorweiche", 200 Gew.-%) und danach mit weiteren 100 Gew.-% wässriger, aufgereinigter Flotte (EX-C), 0,1 Gew.-% Tensid 12 und 0,5 Gew.-% Soda bei gelegentlichem Bewegen 15 Stunden eingeweicht. Anschließend wurde die Flotte abgelassen (E8-2 "Flotte Hauptweiche", 100 Gew.-%).

30

2.2.2. Äscher

Für die erfindungsgemäße Arbeitsweise E8 wurden 100 Gew.-% Salzgewicht in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Inneneinbauten nacheinander mit 60 Gew.-% Wasser und wie folgt be-

35 aufschlägt:

40

45

66

Versuch	Gew.- %	Produkt	pH	Zeit [min]
E8	2,5 1,0	PE 11 DTT (100%)	10,5 9,7	60
5	0,8	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)		30
optional		Abtrennen der (kalkfreien!) Haare vom Protein		120
	1,2	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)		30
10	0,4	Natriumhydroxid (50%ige wässrige Lösung)		60
	40	Wasser	12,4	900
		Flotte ablassen (E8-3 "Flotte Äscher", 100 Gew.-%)		
	150	Wasser		10
15		Flotte ablassen (E8-4 "Waschflotte Äscher", 150 Gew.-%)		

Vor der Weiterverarbeitung wurden die Häute entfleischt und gespalten (2,8 mm).

Die Flotten E8-3 und E8-4 wurden vereinigt (250%) und mit konzentrierter Schwefelsäure (techn., 98%) auf pH 4,5 eingestellt. Der ausgefällte Protein-Niederschlag wurde mit einer Kammerfilter-

25 presse abgetrennt. Die Daten der vereinigten und gereinigten Flotten E8-3 und E8-4 sind nachfolgend unter Punkt 2.7 "Zusammenfassung der Ergebnisse mit haarerhaltendem Äscher" aufgeführt (Flotte E8-A, 250%).

30 2.2.3. Entkalkung

Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-

gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn nicht anderes angegeben ist. Die Entkalkung wurde bei einer Temperatur von 25 bis 32°C durchgeführt:

40

45

Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
5	E8	50 wässrige, aufgereinigte Flotte (E8-A)		20
	0,2	Decaltal [®] ES-N		
	0,1	Tensid 12 (1:3 verdünnt)	8,6	20
		Flotte ablassen (E8-5 "Flotte Entkalkung", 50 Gew.-%)		
	50	Wasser		
10		1,0 Decaltal [®] ES-N	8,0	45
		1,0 Basozym [®] CM		45
		Flotte ablassen (E8-6 "Flotte Beize", 50 Gew.-%)		
	150	Wasser		10
		Flotte ablassen (E8-7 "Waschflotte Beize", 150 Gew.-%)		

15 Die Penetration der Neutralisation über den Hautquerschnitt wurde mit Phenolphthalein als Indikator überprüft. Der hierzu notwendige Zeitbedarf wurde notiert.

20 Die vereinigten Flotten E8-5, E8-6 und E8-7 ergeben Flotte E8-B (250%, pH 8)

2.2.4. Pickel und Gerbung

25 Im Folgenden beziehen sich die Angaben in Gew.-% auf das Blößen-gewicht, Narbenspalt 2,8 mm (entspricht 75% Salzgewicht) wenn nicht anderes angegeben ist.

Versuch	Gew. - %	Produkt	pH	Zeit [min]
30	E8	40 wässrige, aufgereinigte Flotte (E8-A)		
	0,5	PE 11		10
	1,0	Lipoderm Licker [®] A1 (1:3 verdünnt)		20
	0,4	Ameisensäure (100%ig) (1:5 verdünnt)		30
	0,8	Schwefelsäure (98%ig)	2,9	90
35		1,8 GS 1	3,4	90
	3,0	Basyntan [®] SW flüssig (1:2 verdünnt)		
	2,0	Tamol [®] NA	4,2	900
	1,0	Natriumformiat		
	0,2	Natriumbicarbonat	4,0	90
40	0,2	Cortymol [®] FUN (1:3 verdünnt)		30
		Flotte ablassen (E8-8 "Flotte Gerbung", 40 Gew.-%)		

Der Rest der Flotte E8-A (182% bezogen auf Salzgewicht, pH 4,5) und 118% der Flotte E8-B (bezogen auf Salzgewicht, pH 8) wurden zur Flotte E8-C vereinigt (300% bezogen auf Salzgewicht, pH 6,5).

45

E8-8 (30% bezogen auf Salzgewicht, pH 4,5) und 71% der Flotte
E8-B (bezogen auf Salzgewicht, pH 8) wurden entsorgt.

**2.3. Beurteilung der konventionellen Arbeitsweise V2 und der
5 erfindungsgemäßen Arbeitsweise E8 nach dem Äscher und der
entsprechenden Restflotten**

Die gemäß erfindungsgemäßer Arbeitsweise erhaltenen Blößen sind
solchen gemäß konventioneller Arbeitsweise erhaltenen hinsicht-
10 lich Schwellung ebenbürtig, zeichnen sich aber durch einen glat-
teren und flacheren Narben aus. Die Epidermis und die Haare mit
Haarwurzel sind vollständig zerstört.

Die Restflotten der erfindungsgemäßen Arbeitsweisen lassen sich
15 ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit organischen oder
vorzugsweise anorganischen Säuren, wie z.B. Schwefelsäure, auf pH
4,5 ansäuern und die ausgefällten Proteine problemlos durch Fil-
tration abtrennen. Die so aufbereiteten Restflotten sind in der
Regel klar.

20

**2.4. Weiterverarbeitung des Vergleichsbeispiels V2 und des er-
findungsgemäßen Beispiels E8 in der Nachgerbung**

Es wurde gemäß den Angaben in der nachfolgend gezeigten Tabelle
25 verfahren.

30

35

40

45

	Gew. - %	Produkt	Temp (°C)	pH		Zeit [min]
				E8	V2	
5	150	Wasser	30			10
	4,0	Basyntan® SW				30
	1,5	Tamol® NA				
	0,3	Natriumbicarbonat		5,4	5,0	20
	1,5	Lipoderm® Licker A1				
10	1,0	Lipoderm® Licker LA	60	5,4	5,0	30
		Flotte ablassen (V2-11 "Flotte Neutralisation"; E8-9 "Flotte Neutralisation")				
	150	Wasser	30			10
15		Flotte ablassen (V2-12 "Waschflotte Neutralisation"; E8-10 "Waschflotte Neutralisation")				
	70	Wasser				
	3,0	Relugan® RV	30			15
	10,0	Basyntan® SW				
	8,0	Tara-Granofin® TA				
20	4,0	Basyntan® DLX-N		5,0	4,8	30
	2,0	Tamol® NA				
	0,5	Natriumbicarbonat		5,4	5,1	10
	2,0	Luganil® Olivbraun N		durchgefärbt		120
	0,5	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)				15
25		Flotte ablassen (V2-13 "Flotte Nachgerbung"; E8-11 "Flotte Nachgerbung")				
	200	Wasser				
	3,0	Lipoderm® Licker FP (1:3 verdünnt)	60			15
30	6,0	Lipoderm® Licker A1				
	2,0	Lipoderm® Licker LA				
	2,0	Lipoderm® Oil SK (gemischt und 1:7 verdünnt)	60			60
35	0,1	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)				15
	0,1	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)				20
	0,05	Ameisensäure (100%) (1:10 verdünnt)		3,1	3,1	15
40		Flotte ablassen (V2-14 "Flotte Fettung"; E8-12 "Flotte Fettung")				
	200	Wasser	50			20
		Flotte ablassen (V2-15 "Waschflotte Fettung"; E8-13 "Waschflotte Fettung")				
45	200	Wasser				
	0,3	Cortymol® FUN	25			15

70

Die so erhaltenen Leder wurden nach konventionellen Verfahren abgewelkt und gefalzt. Die Falzstärke der Leder betrug 2,0-2,2 mm (Falzgewicht entspricht 25% Salzgewicht).

- 5 Die erhaltenen Leder wurden in üblicher Weise aufgearbeitet und anschließend ihre physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften geprüft.

2.5. Beurteilung der gemäß konventioneller Arbeitsweise V2 und
10 erfindungsgemäßer Arbeitsweise E8 erhaltenen Crustleder

- Das erfindungsgemäß hergestellte Crustleder unterscheidet sich in seinen haptischen und optischen Eigenschaften nicht vom konventionellen Crustleder. Man erhält Leder mit sehr guter Färbung,
15 guter Festnarbigkeit, bei gleichzeitig sehr guter Fülle und exzellenter Weichheit mit elegantem Griff.

20	Arbeitsweise	Qualität der Haar-, Epidermis- und Hautpigmententfernung*	Narbenfestigkeit* Wet white-Leder	Stichausreißkraft nach DIN 53331 [N]
	V2	2	2	140
	E8	2	2	176

- 25 *Bewertung wie Schulnoten

30

35

40

45

2.6. Analytik der Flotten

Alle Flottenangaben beziehen sich auf Salzgewicht:

5	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm] *	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
	V2-1	Flotte Standard-Vorweiche		1,3	8200	200
	V2-2	Flotte Standard-Hauptweiche	9,5	2,0	11300	100
10	V2-3	Flotte Standard-Äscher	12,3	500 (210)	28200	100
	V2-4	Waschflotte Standard-Äscher	12,3	150	5500	150
	V2-5	Waschflotte Entkalkung	12,0	31	2500	113
15	V2-6	Waschflotte Entkalkung	11,9	53	1800	113
	V2-7	Flotte Entkalkung	8,6	39	900	75
	V2-8	Flotte Beize	8,0	-	16500	38
	V2-9	Waschflotte Beize	8,0	-	2400	113
	V2-10	Flotte Gerbung	4,0	-	14700	30
		Gesamt bis Gerbung			8100	1030
20	V2-11	Flotte Neutralisation	5,0	-	18000	38
	V2-12	Waschflotte Neutralisation	5,1	-	7150	38
	V2-13	Flotte Nachgerbung	3,1	-	41500	18
	V2-14	Flotte Fettung	3,1	-	17000	50
	V2-15	Waschflotte Fettung	3,1	-	5500	50
25		Gesamt bis Crust			9100	1223

	Probe	Prozess	pH	Sulfid [ppm] *	CSB [mg O ₂ /l]	Flotte
30	E8-1	Flotte Vorweiche	8,3	2,5	14400	200
	E8-2	Flotte Hauptweiche	9,4	2,5	17500	100
	E8-3	Flotte Äscher	12,4	50 (4)	25800	100
	E8-4	Waschflotte Äscher	12,4	12	5500	150
	E8-5	Flotte Entkalkung	8,5	6	7000	38
	E8-6	Flotte Beize	8,0	-	16500	38
	E8-7	Waschflotte Beize	8,0	-	2400	113
35	E8-8	Flotte Gerbung	4,0	-	20900	30
		Gesamt bis Gerbung			14200	400
	E8-9	Flotte Neutralisation	5,4	-	15000	38
	E8-10	Waschflotte Neutralisation	5,4	-	6300	38
40	E8-11	Flotte Nachgerbung	3,1	-	37500	18
	E8-12	Flotte Fettung	3,1	-	10550	50
	E8-13	Waschflotte Fettung	3,1	-	3950	50
		Gesamt bis Crust			10600	593

* Die Sulfidbestimmung erfolgte als Schwefelwasserstoff nach Ansäuern der Probe mit konzentrierter-Salzsäure, Erhitzen auf 90°C und Ausstrippen. In Klammern angegebene Werte beziehen sich auf Sulfidbestimmungen durch kaltes Ausstrippen von Schwefelwasser-

72

stoff mit Pufferlösungen bei pH 4. Durch letztere Bestimmungsweise wird nur frei vorliegendes Sulfid als Schwefelwasserstoff detektiert:

5 2.7. Zusammenfassung der Ergebnisse mit haarerhaltendem Äscher

Vergleich für 1000 kg Salzgewicht Einarbeitung:

10	Versuch	Wasserverbrauch bis Gerbung [m³]	Wasserverbrauch bis Gerbung [rel. %]	CSB [mg O₂/l]	CSB_{gesamt} [kg O₂/kg]	CSB [rel. %]
	V2	10,30	100	8100	83,4	100
	E8	4,01	39	14200	56,8	68

15	Versuch	Wasserverbrauch bis Crust [m³]	Wasserverbrauch bis Crust [rel. %]	CSB [mg O₂/l]	CSB_{gesamt} [kg O₂/kg]	CSB [rel. %]
	V2	12,23	100	9100	111,3	100
	E8	5,93	48	10600	62,9	57

20

Proteinpräzipitat aus E8:

E8: Ausbeute: 28,5 kg, Trockensubstanz: 30%, CSB [kg O₂/kg]: 18,9
Aschegehalt: 1,0 %;

25

Aufgearbeitete und wiederverwendete Flotten aus E8:

	Flotte	Prozess	pH	TS [%]	Asche [%]	CSB [mg O₂/l]	Flotte [%]
30	E8-A	E8-3 + E8-4 (Vor Fällung)	12,5	7,8	0,8	13600	250
	E8-A	E8-3 + E8-4 (Nach Fällung)	4,5	5,7	2,6	6200	250
	E8-B	E8-5 + E8-6 + E8-7	8	1,7	0,5	6100	189
35	E8-C	E8-A (182%) + E8-B (118%)	6,5	4,1	1,2	6200	300
	E8-D	E8-1 + E8-2 + E8-B (71%) + E8-8	6,5	-	-	14200	401

40

45

3. Gesamtvergleich für 1000 kg Salzgewicht Einarbeitung

	Ver- such	Wasserver- brauch bis Gerbung [m ³]	Wasserverbrauch bis Gerbung [rel. %]	CSB [mg O ₂ /l]	CSB- gesamt [kg O ₂]	CSB [rel. %]
5	V1	10,80	100	12600	136,2	100
	V2	10,30	95	8100	83,4	61
10	E1	7,68	71	18000	138,2	101
	E2	7,68	71	17900	137,4	101
	E3	7,68	71	17900	137,3	101
	E4	7,68	71	18000	138,3	102
	E5	7,68	71	18300	140,2	103
	E6	4,01	37	18300	73,2	54
	E7	4,01	37	14500	58,0	43
	E8	4,01	37	14200	56,8	42

15

	Ver- such	Wasserver- brauch bis Crust [m ³]	Wasserverbrauch bis Crust [rel. %]	CSB [mg O ₂ /l]	CSB- gesamt [kg O ₂]	CSB [rel. %]
20	V1	12,73	100	12900	164,1	100
	V2	12,23	96	9100	111,3	68
20	E1	9,60	75	16700	160,0	97
	E2	9,60	75	16500	158,8	97
	E3	9,60	75	16600	159,2	97
	E4	9,60	75	16700	160,3	98
	E5	9,60	75	16900	162,2	99
25	E6	5,93	47	14200	84,2	51
	E7	5,93	47	10800	64,0	39
	E8	5,93	47	10600	62,9	38

Der Gesamtvergleich der vorherigen Tabellen zeigt in beeindruckender Weise, dass sich der Wasserverbrauch bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Leder auf etwa 70 bis 75 %, bei Flottenrückführung, einer bevorzugten erfindungsgemäßen Arbeitsweise, sogar bis auf etwa 40 bis 50 % des Wasserverbrauchs der konventionellen Arbeitsweise absenken lässt.

Figur 1 und Figur 2 zeigen nochmals im Überblick die Wasser-/Abwasserströme ("Flottenströme") in der Wasserwerkstatt der konventionellen Arbeitsweise V1 (sinngemäß auch für die Arbeitsweise V2 zutreffend) respektive der bevorzugten erfindungsgemäßen Arbeitsweisen EX (X = 6, 7 bzw. 8) unter Flottenrückführung. Die Prozentzahlen der Wasser-/Abwasserströme ("Flottenströme") beziehen sich, wie bereits an den entsprechenden Stellen erwähnt, auf das Salzgewicht der Häute und sind unter Punkt 1.7. "Analytik der Flotten" (für V1, E6 und E7) sowie Punkt 2.6. "Analytik der Flotten" (für E8) in den jeweiligen Tabellen aufgeführt.

74

Von Vorteil ist weiter, dass sich das nach dem Äschern in der Flotte befindliche Protein(-hydrolysat) gemäß der erfindungsgemäßen Arbeitsweise durch saure Fällung zum größten Teil entfernen und -aufgrund seines geringen Gehalts an anorganischen Salzen und -aufgrund seines geringen Gehalts an anorganischen Salzen
5 (vgl. die zuvor aufgeführten Aschegehalte)- einer hochwertigen Verwendung, z.B. als Futtermittelzusatz, zuführen lässt.

Die Abreicherung der Abwässer der Wasserwerkstatt an organischen Frachten -der Absolutwert des CSB lässt sich je nach Arbeitsweise
10 auf etwa 40 bis 50 % des Wertes für die konventionelle Arbeitsweise reduzieren- führt desweiteren zu einer deutlichen Kostenreduzierung bei deren Entsorgung (Anmerkung: aufgrund geringerer Wasserverbräuche bei erfindungsgemäßer Arbeitsweise sind die Konzentrationsangaben für den CSB größtenteils höher als bei (haar-
15 zerstörender) Arbeitsweise V1. Betrachtet man jedoch die Absolutwerte des CSB ("CSB-gesamt") bzw. die relativen Mengen bezogen auf den Absolutwert des CSB von V1, so ergeben sich insbesondere für die Versuche E6 bis E8 (Flottenrückführung nach vorheriger Proteinfällung) besagte Einsparungen an organischen Frachten im
20 Abwasser).

25

30

35

40

45

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Leder, umfassend mindestens
5 zwei der folgenden Verfahrensschritte A) bis D):

A) Einsatz von einem oder mehreren Polyelektrolyten bei der
Herstellung von Halbfabrikaten oder Zwischenprodukten,
umfassend mindestens einen der Schritte (a) bis (d)

10

(a) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und 0
bis 1,5 Gew.-% Kalk, bezogen auf das Salzgewicht, un-
mittelbar vor dem oder im Äscher,

15

(b) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor
oder während der Entkalkung,

(c) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten vor
oder während der Beize,

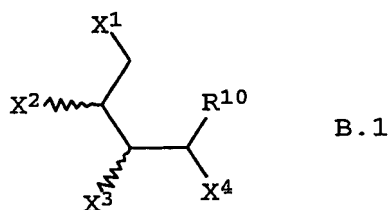
20

(d) Zugabe von einem oder mehreren Polyelektrolyten und
insgesamt 0 bis 3 Gew.-% Alkali- bzw. Erdalkalisalz,
bezogen auf das Blößengewicht, unmittelbar vor dem
oder im Pickel;

25

B) Behandlung der Häute im Äscher in wässriger Flotte mit
einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen For-
mel B.1

30



35

oder deren korrespondierenden Alkalimetall-, Erdalkalime-
tall-, Ammonium- oder Phosphoniumsalzen,

40

wobei bedeuten:

R¹⁰ Wasserstoff oder gegebenenfalls mit einer oder mehre-
ren Mercapto- oder Hydroxy-Gruppen substituiertes
C₁-C₁₂-Alkyl,

45

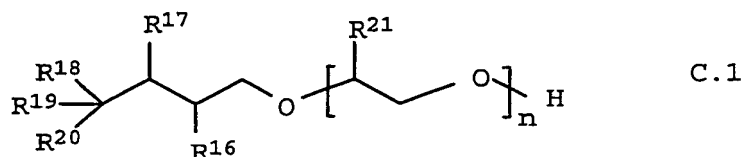
76

X^1 bis X^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Hydroxy, Mercapto oder NHR^{11} und

R^{11} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Formyl oder C_1 - C_4 -Alkyl-Carbonyl,

mit der Maßgabe, dass in der Verbindung bzw. den Verbindungen B.1 mindestens zwei Mercapto-Gruppen enthalten sind;

C) Einsatz von Entfettungsmitteln der allgemeinen Formel C.1



zur Entfettung von Blößen, Häuten oder anderen Zwischenstufen und Halbfabrikaten in der Lederherstellung,

wobei bedeuten:

R^{16} bis R^{19} unabhängig voneinander Wasserstoff oder verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl,

R^{20} Wasserstoff oder C_1 - C_{25} -Alkyl,

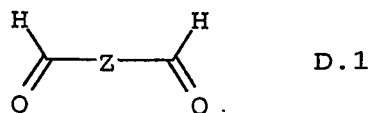
R^{21} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 100,

wobei für den Fall, dass R^{18} bis R^{20} jeweils Wasserstoff bedeuten, R^{16} C_1 - C_{10} -Alkyl entspricht,

und für den Fall, dass R^{16} Wasserstoff bedeutet, wenigstens einer der Reste R^{18} bis R^{20} C_1 - C_{25} -Alkyl entspricht;

D) Gerben unter Verwendung eines Gerbmittels, das herstellbar ist durch Umsetzen mindestens eines Aldehyds der allgemeinen Formel D.1,



mit mindestens einem weiteren identischen oder verschiedenen Aldehyd der Formel D.1,

wobei bedeutet:

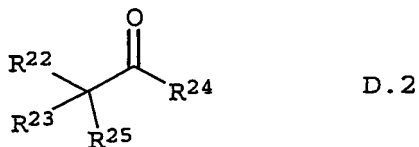
5

Z eine chemische Einfachbindung, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkylen, gegebenenfalls substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkylen oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₄-Arylen,

10

wobei man die Umsetzung in Anwesenheit eines sauren Katalysators und optional in Gegenwart mindestens einer weiteren Carbonylverbindung der Formel D.2

15



20

durchführt,

wobei bedeuten:

25

R²² bis R²⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes C₃-C₁₂-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes C₇-C₁₃-Aralkyl oder gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₄-Aryl,

30

mit der Maßgabe, dass für den Fall, dass Z einer chemischen Einfachbindung oder einem Rest ohne α-Wasserstoffatomen entspricht, mindestens ein weiterer Aldehyd der Formel D.1, in welchem der Rest Z α-Wasserstoffatome enthält, oder mindestens eine weitere Carbonylverbindung der Formel D.2 vorhanden ist.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend mindestens die Verfahrensschritte A) und B).

40

3. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend mindestens die Verfahrensschritte A), B) und C).

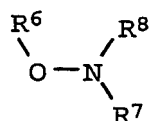
4. Verfahren nach Anspruch 1, umfassend die Verfahrensschritte A) bis D).

45

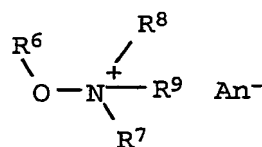
78

5. Verfahren nach Anspruch 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt A) mindestens der Schritt (a) enthalten ist.
- 5 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (a) des Verfahrensschritts A) kein Kalk (0 Gew.-% Kalk) verwendet werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (a) des Verfahrensschritts A) zusätzlich eine oder mehrere Hydroxylaminverbindungen der allgemeinen Formel A.15.a oder A.15.b
- 10

15



A.15.a

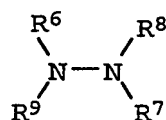


A.15.b

20

oder eine oder mehrere gegebenenfalls protonierte Hydrazinverbindungen der Formel A.16

25



A.16

30

zusetzt,

wobei bedeuten:

35

R⁶ bis R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl und

An⁻ Halogenid, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Hydrogenphosphat oder Dihydrogenphosphat oder Mischungen der genannten Anionen.

40

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (a) des Verfahrensschritts A) Hydroxylamin zusetzt.

45

79

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (a) des Verfahrensschritts A) zusätzlich Alkalimetallhydroxid und/oder Alkalimetallcarbonat einsetzt.

5

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach Kombination von Verfahrensschritt A)(a) und Verfahrensschritt B) erhaltene und im Wesentlichen von den organischen Bestandteilen, insbesondere von Proteinen und gegebenenfalls Haaren, befreite Prozessabwasser zumindest teilweise in mindestens einem weiteren der Verfahrensschritte A)(b) bis A)(d), C) und D) zur Herstellung von Leder und/oder zur Vor- und Hauptweiche der Rohhäute verwendet.

15

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das nach Kombination von Verfahrensschritt A)(a) und Verfahrensschritt B) erhaltene und im Wesentlichen von den organischen Bestandteilen, insbesondere von Proteinen und gegebenenfalls Haaren, befreite Prozessabwasser zumindest teilweise in Schritt (b) von Verfahrensschritt A) und/oder in Verfahrensschritt D) und/oder zur Vor- und Hauptweiche der Rohhäute verwendet.

20

12. Im Wesentlichen von organischen Bestandteilen, insbesondere von Proteinen und gegebenenfalls Haaren, befreites Prozessabwasser, erhältlich nach Kombination von Verfahrensschritt A)(a) und Verfahrensschritt B) gemäß einem Verfahren zur Herstellung von Leder nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9.

30

13. Leder, welches gemäß einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt worden ist.

35

40

45

FIG.1

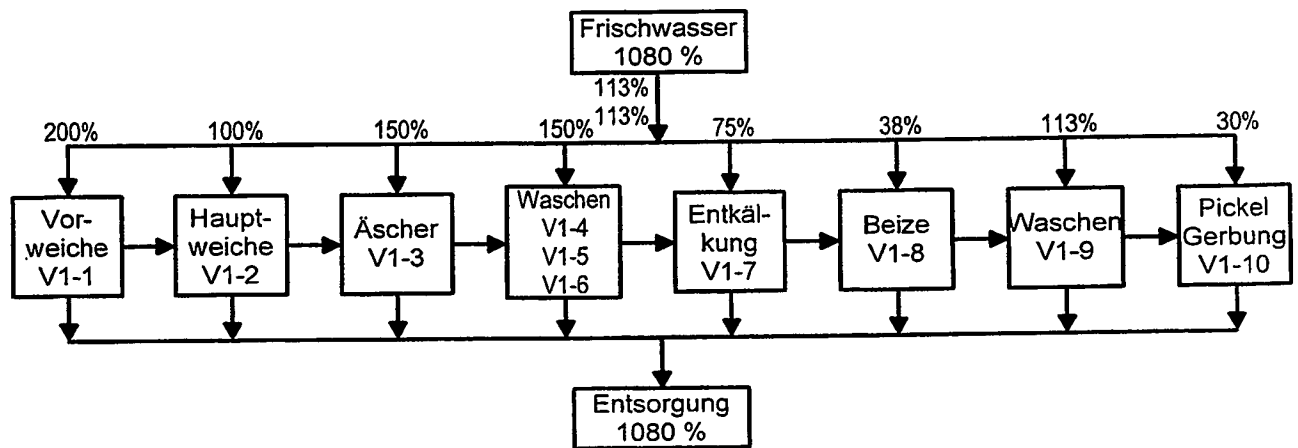


FIG.2

